

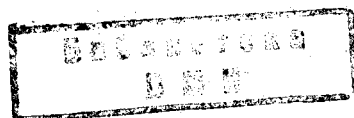
АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

С.Н. Ушаков

678  
У932

# ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

196757



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР  
МОСКВА • ЛЕНИНГРАД  
1 9 6 0

#### А Н Н О Т А Ц И Я

Монография посвящена одной из наиболее интересных групп полимеров — поливинилового спирту и его производным, широкое развитие промышленности которых в СССР предусматривается в текущей семилетке.

Особенностью этих полимеров является то, что в процессе их получения наряду с методами полимеризации, сополимеризации, привитой и блочной полимеризацией широко применяются различные реакции в цепях полимеров и сополимеров. Это делает химические процессы получения указанных полимеров особо сложными и многообразными.

Технические свойства поливинилового спирта и его производных могут варьировать в самых широких пределах, что обеспечивает исключительное многообразие областей их применения, охватывающих промышленность пластических масс, синтетических волокон, лаков и красок, пленок, клеев, строительную, текстильную и полиграфическую промышленности, медицину и т. п.

Монография состоит из семи глав и выпускается в двух томах.

Книга предназначена для сотрудников научных учреждений, работников промышленности (пластических масс, синтетического волокна, лакокрасочной промышленности и ряда смежных отраслей), а также для студентов старших курсов соответствующей специальности.

Отв. редактор

канд. хим. наук И. И. Матвеев

СРВЕОДАВАТЕЛЬСКАЯ

БИБЛИОТЕКА ВТИ  
Обязательный экз.



## ПРЕДИСЛОВИЕ

Химия высокомолекулярных соединений за последние годы развивается исключительно быстрыми темпами. Огромное число исследований в этой области привело к накоплению богатого экспериментального материала, на основе которого был сделан ряд теоретических обобщений. Химия высокомолекулярных соединений превратилась в самостоятельный обширный раздел химической науки. Промышленность синтетических высокомолекулярных соединений, охватывающая производство пластических масс, пленок, синтетического каучука и синтетического волокна, зародившаяся в начале XX столетия, развивалась в значительном отрыве от химической науки, причем технические достижения часто являлись результатом чисто эмпирических исследований и опережали научное изучение соответствующих процессов. В 30-х годах произошли существенные изменения во взаимоотношениях между химией и технологией синтетических высокополимеров. Промышленность стала выпускать целый ряд новых технических высокополимеров, синтез которых начал базироваться на глубоком изучении реакций полимеризации и поликонденсации и превращений в цепях высокополимеров. Бурное развитие промышленности пластических масс, синтетического каучука и синтетического волокна в свою очередь стимулировало дальнейшее расширение объема исследований и углубленное изучение сложного механизма процессов образования высокополимеров, их свойств и зависимости физических показателей от структуры. Особенно интенсивный рост производства технических высокополимеров и расширение области их применения имели место во время второй мировой войны и после ее окончания, причем полимеры приобрели выдающееся значение в важнейших отраслях современной техники. Если перед войной годовое производство пластика, синтетического каучука и волокна измерялось тысячами и десятками тысяч тонн, то в настоящее время счет идет на сотни тысяч и миллионы тонн. Даже для отдельных видов некоторых высокополимеров цифры выпуска достигают сотен тысяч тонн в год. Развитие промышленности синтетических высокополимеров оказало самое решительное влияние на другие отрасли химической промышленности, так как производство полимеров явилось потребителем громадного количества самых различных химических продуктов. Естественно, что очень большое развитие получила и литература по вопросам химии, физики и технологии высокомолекулярных соединений. Обширность и сложность накопленного материала привели к необходимости составления, наряду с выпуском многочисленных периодических изданий и курсов и монографий по общим вопросам химии высокомолекулярных соединений и технологии пластических масс, синтетического каучука и волокна, также и монографий, посвященных отдельным наиболее важным видам полимеров и их производных. К таким монографиям принадлежат, например, «Сти-

рол, его полимеры, сополимеры и производные»,\* «Поливиниловый спирт»,\*\* специальные сборники по полиэтилену и др. Монография Кайнера, посвященная поливинилому спирту, за 11 лет, истекших после ее выпуска, в значительной степени устарела. Кроме того, она охватывает лишь весьма ограниченную область получения поливинилового спирта из поливиниловых эфиров, его превращений и применения и касается, таким образом, только процессов превращения в цепях готового полимера, оставляя в стороне весьма важные и сложные вопросы синтеза различных сложных виниловых эфиров, их полимеризации и сополимеризации, тесно связанные с синтезом поливинилового спирта. Многочисленные работы советских исследователей не получили в книге Кайнера практически никакого отражения.

Майский Пленум ЦК КПСС поставил перед народным хозяйством СССР задачу мощного развития химической промышленности и в особенности производства синтетических полимерных материалов. Решения XXI съезда КПСС о семилетнем плане предусматривают увеличение производства пластических масс более чем в 7 раз и синтетического волокна в 12—14 раз. Среди полимеров, производство которых должно получить широкое развитие в годы семилетки, значительное место занимают поливиниловый спирт и различные его производные.

Поливиниловый спирт и его производные производятся во всех индустриальных странах десятками тысяч тонн. Что же касается сложности и многообразия процессов, связанных с получением поливинилового спирта и его производных, и исключительной широты областей их применения, то эти полимеры занимают особое место среди всех технических высокомолекулярных соединений. Для синтеза сложных виниловых эфиров, являющихся основными исходными материалами в производстве поливинилового спирта, применяются различные методы, включая каталитические процессы в жидкой и газовой фазе. Полимеры сложных виниловых эфиров получают разнообразными путями с использованием техники полимеризации в массе, в растворителях, в суспензии и эмульсии. Сложные виниловые эфиры широко применяются для образования двойных, тройных и поликомпонентных сополимеров с другими ненасыщенными мономерами. Число таких сополимеров (включая блокные и привитые сополимеры), имеющих техническое значение, весьма велико. Кроме процессов полимеризации и сополимеризации, являющихся обычными для получения большинства современных синтетических высокополимеров, применяемых в технике, при получении поливинилового спирта и его производных используются многочисленные реакции превращения в цепи полимера (омыление, переэтерификация, получение простых и сложных эфиров, ацеталей и кеталей, получение амидов и метилоламидов и др.). Подобные реакции с поливиниловым спиртом и его производными значительно более разнообразны, чем при химической переработке целлюлозы. Это обстоятельство является специфической особенностью этой группы полимеров. Поливиниловый спирт и его производные применяются для изготовления различных деталей, пленок, клеев, покрытий, волокон, электроизоляции, различных композиций, в качестве эмульгаторов и сгустителей и др. В связи со столь широкими областями применения при переработке поливинилового спирта используется техника компрессион-

\* R. Boundy, R. Boyer, S. Stoesser. Styren its polymers, copolymers and derivatives. Reinhold, New York (1952).

\*\* F. Kainer. Polyvinylalkohole. Ferdinand Enke Verlag, München (1949).

ного прессования, экструзии, вытяжки, литья под давлением, набрызгивания, усыхания и коагуляции зольей, облучения  $\gamma$ -лучами и др. Таким образом, при получении и использовании поливинилового спирта и его производных применяются практически все методы современной высокомолекулярной химии и техники переработки высокополимеров.

В связи со всем сказанным представляется особо необходимым выпуск специальной монографии, посвященной поливинилового спирта и его производным. Настоящая книга носит характер монографии, хотя и не претендует на освещение без исключения всего опубликованного материала, относящегося к рассматриваемому предмету (в особенности в отношении патентных данных). При установлении объема освещаемых вопросов автор считал необходимым включить в сферу рассмотрения по возможности все процессы синтеза исходных и промежуточных соединений, из которых может быть получен поливиниловый спирт, и высокомолекулярных соединений, которые могут быть получены путем химических превращений из поливинилового спирта. При таком подходе процессы, связанные с синтезом и полимеризацией, например хлористого винила, не рассматриваются, поскольку поливиниловый спирт практически не может быть получен из полихлорвинила (имеется в виду получение не деструктированного поливинилового спирта, сохраняющего нормальные физические и химические свойства). Синтез и полимеризация простых виниловых эфиров также не являются предметом рассмотрения на основании тех же соображений. К тому же простым виниловым эфирам посвящен специальный труд на русском языке «Простые виниловые эфиры».\*

В связи с указанным принципом в настоящую книгу включены разделы: синтез сложных виниловых эфиров, полимеризация сложных виниловых эфиров, сополимеризация сложных виниловых эфиров, поливиниловый спирт. Реакциям поливинилового спирта с карбонильными соединениями в связи с их особым значением в принципиальном и практическом отношении посвящен специальный раздел: ацетали поливинилового спирта. Физическим свойствам поливинилового спирта и других его производных (механическая прочность, диэлектрические свойства, растворимость) и техническому применению поливинилового спирта и его производных также посвящены специальные разделы. Главное внимание в книге уделяется вопросам химии, а также химической технологии поливинилового спирта и его производных (следует иметь в виду, что методы производства этих соединений в подавляющем большинстве случаев засекречены и весьма скудно освещены в мировой литературе). Вопросы физических свойств рассматриваемых полимеров освещаются менее подробно, и соответствующие сведения сообщаются главным образом в виде итоговых данных. Описание различных методов исследования и испытания материалов, общих для различных полимеров, например определение вязкости, растворимости, молекулярных весов, механические и электрические испытания и др. (описываемые в ряде общих руководств), как правило, в книге не приводится. Исключение делается только для методов, специфичных для рассматриваемых полимеров (или малоизвестных и не описанных в общей литературе).

Однако автор считал необходимым в интересах цельности и полноты изложения привести некоторые данные о современных представлениях о механизме полимеризации и сополимеризации, образования привитых

---

\* М. Шостаковский. Простые виниловые эфиры. Изд. АН СССР, М. (1952).

и блочных сополимеров, о процессах растворения и смешиваемости полимеров и т. д. применительно к поливинилового спирту и его производным, иллюстрируя эти данные соответствующими примерами из рассматриваемой области.

При составлении книги использована литература приблизительно до 1958 г. Основные работы, относящиеся к химии и технологии поливинилового спирта, на немецком, французском, английском и итальянском языках использованы в подлинниках. Статьи, опубликованные в японских журналах, а также некоторые статьи на других языках, относящиеся к физике и физико-химии поливинилового спирта, использованы по данным обзорных статей и аннотациям (РЖХ, Chem. Abstrs., Zentrbl.). Автор использовал также данные более 50 своих с сотрудниками исследований в области химии поливинилового спирта и его производных.

Автор выражает свою признательность кандидату химических наук Е. М. Лаврентьевой и инженеру Л. Л. Богушевскому за ценную помощь в подборе литературных материалов.

## Глава I

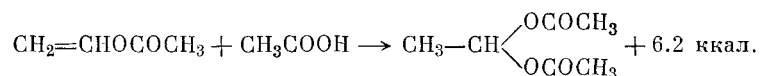
# СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

## ВИНИЛАЦЕТАТ

### СИНТЕЗ ВИНИЛАЦЕТАТА ИЗ АЦЕТИЛЕНА И УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Из всех сложных виниловых эфиров основное значение имеет винилацетат, как для получения полимеров, имеющих самостоятельное значение и используемых для получения поливинилового спирта и его производных, так и для целей сополимеризации с другими ненасыщенными мономерами.

Винилацетат был получен впервые Клатте в 1912 г. (Герм. п. 271381, 231687, 313696; Амер. п. 1084581) путем реакции взаимодействия ацетилена с уксусной кислотой в жидкой фазе, с применением ртутных солей в качестве катализатора. В этой реакции винилацетат может претерпевать дальнейшие изменения и, присоединяя еще одну молекулу уксусной кислоты, переходить в этилидендиацетат по реакциям:



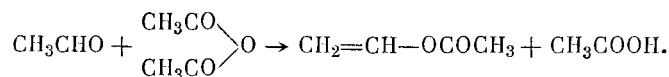
Открытая Клатте реакция взаимодействия ацетилена с уксусной кислотой в принципиальном отношении является дальнейшим развитием реакции М. Г. Кучерова (1881 г.) — гидратации ацетилена в горячей разбавленной (42%-й) серной кислоте в присутствии сернокислой ртути. При гидратации ацетилена первоначальным продуктом реакции должен был бы быть виниловый спирт, однако он сразу изомеризуется в ацетальдегид с переходом водорода от кислорода к углероду, с последующим перемещением двойной связи:



В реакции Клатте вследствие замещения подвижного водорода ацильной группой изомеризация не осуществляется и образуется стабильный винилацетат.

Реакция взаимодействия ацетилена с уксусной кислотой в различных условиях и с применением различных катализаторов используется во всех случаях промышленного получения винилацетата. Винилацетат может быть синтезирован и другими путями, например при взаимодействии ацетальдегида с уксусным ангидридом в присутствии минеральных кислот,

в частности серной кислоты (Брит. п. 418943; Фр. п. 767076, 894890). Реакция протекает следующим образом:



Можно предположить, что при этом ацетальдегид изомеризуется в виниловый спирт (энольная форма), который ацетируется уксусным ангидридом. Описывается, например, следующий метод получения винилацетата (Швед. п. 81294): 1224 г (12 мол.) уксусного ангидрида кипятят с 352 г (8 мол.) паральдегида и 12 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Может быть применена также  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или паратолуолсульфокислота. Легколетучие части отгоняются из реакционной смеси через фракционную колонку, в верхней части которой поддерживается температура 60—80°. Из полученного таким образом дистиллята путем последующей фракционной перегонки выделяется 132 г винилацетата.

Имеются и другие указания на возможность получения винилацетата, так же как и этилидендиацетата, при взаимодействии уксусного альдегида с уксусным ангидридом (Амер. п. 2495389).\*

Винилацетат был получен также при нагревании ацетальдегида с уксусным ангидридом в присутствии уксуснокислого калия.\*\*

Ацилирование энольной формы ацетальдегида уксусным ангидридом (и другими ангидридами) и хлорангидридом изучалось Сладковым и Петровым.\*\*\*

Реакция проводилась в среде органических третичных оснований. Ангидрид постепенно прибавлялся в смеси ацетальдегида с безводным хинолином, пиридином или диметиланилином при перемешивании и охлаждении ледяной водой. После введения всего ангидрида смесь нагревалась до 60—80° под обратным холодильником. Продукт реакции выливался в воду, отделялся в делительной воронке и многократно промывался встряхиванием с водой. Винилацетат, высушенный безводным сульфатом натрия, фракционировался. Опыты проводились при молярных отношениях уксусного ангидрида к ацетальдегиду и амину как 1 : 0.5 : 3. Аналогичным образом проводились опыты с ацетилхлоридом (смесь после прибавления всего ацетилхлорида нагревалась до 50—60°). Молярное соотношение хлористого ацетила к ацетальдегиду и к амину составляло: 1 : 2 : 3.5. Выходы винилацетата в зависимости от ацилирующего агента и вида основания приведены в табл. 1.

Замена ацетальдегида паральдегидом во всех случаях понижает выход. Сукневич и Левкин\*\*\*\* получили винилацетат при взаимодействии металлического натрия с уксусным ангидридом. Процесс осуществлялся следующим образом: в колбу загружалось 500 г свежеперегнанного уксусного ангидрида и после нагревания до кипения через тубус, закрываемый пробкой, забрасывалось небольшими порциями 20 г металлического Na. При этом происходила бурная реакция и отгонялась окрашенная в желтый цвет жидкость. Дистиллят фракционировался. Отгонялось 15 г фракции, кипящей в пределах 70—75°. После очистки фракция была характеризована как винилацетат. Наряду с винилацетатом были получены диаце-

\* Geuther, Ann. Phys. Chem., 105, 249 (1858); Wohl, Mag., Ber., 43, 3293 (1910).

\*\* Bedoukian, J. Am. Chem. Soc., 66, 1325 (1944).

\*\*\* А. Сладков, Г. Петров, ЖОХ, 24, 450 (1954).

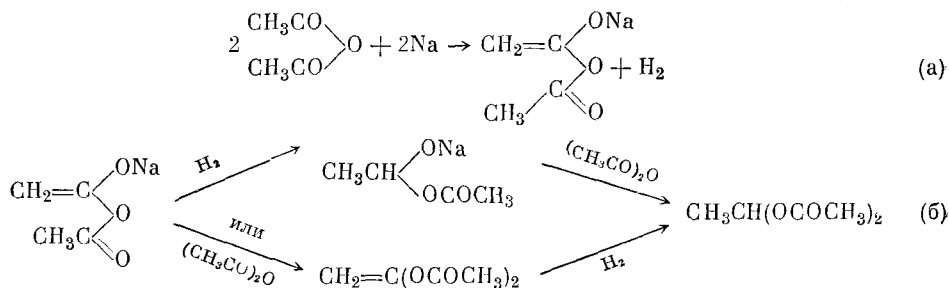
\*\*\*\* И. Сукневич, Н. Левкин, ЖОХ, 7, 855 (1937).

Таблица 1

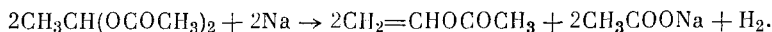
Зависимость выхода винилацетата от ацилирующего агента

| Ацилирующий агент | Среда                   | Выход эфира, % от теории |                 |
|-------------------|-------------------------|--------------------------|-----------------|
|                   |                         | с ацетальдегидом         | с пиральдегидом |
| Уксусный ангидрид | Хинолин . . . . .       | 36                       | 20              |
|                   | Диметиланилин . . . . . | 24                       | —               |
|                   | Пиридин . . . . .       | 20                       | —               |
| Хлористый ацетил  | Хинолин . . . . .       | 40.5                     | 28              |
|                   | Диметиланилин . . . . . | 89                       | —               |
|                   | Пиридин . . . . .       | 86                       | —               |

тил, этилидендиацетат, ацетат натрия и некоторое количество смолы (в остатке). Авторы полагают, что винилацетат образуется в результате действия Na на энольную форму уксусного ангидрида и дальнейшего гидрирования и ацетилирования продукта (а) либо сначала ацетилирования энولاتа и гидрирования кетендиацетата (б):



Дальнейшее превращение легко идет при действии Na:



Однако эти процессы не получили развития.

Получение винилацетата при взаимодействии ацетилена с уксусной кислотой осуществляется по двум вариантам процесса: жидкофазному и парафазному.

#### Жидкофазный процесс синтеза винилацетата

В первом патенте Клатте описание процесса дается в следующем виде: 250 г безводной уксусной кислоты смешиваются с 10 г сернокислой закиси ртути. Через смесь при температуре 60—100° при перемешивании пропускается ацетилен. После прекращения абсорбции ацетилена реакционная смесь перегоняется под вакуумом. При этом отгоняется очень небольшое количество винилацетата и в остатке находится непрореагировавшая уксусная кислота и этилидендиацетат. Таким образом, в этом процессе реакция идет главным образом в сторону этилидендиацетата. Описанным методом могут быть получены этилиденные эфиры уксусной, моно-, ди- и трихлоруксусной, пропионовой, молочной, бензойной и

других кислот. Виниловые эфиры с относительно хорошим выходом могут быть получены только для хлоруксусных кислот. Образование винилацетата было замечено также при производстве этилидендиацетата в Канаде на заводе в Shawinigan Falls.\*

Этилидендиацетат получался пропусканьем ацетилена в уксусную кислоту в присутствии ртутного катализатора. Было замечено, что при ректификации сырого этилидендиацетата в дистиллят переходит небольшое количество более легко летучего продукта (2—5% по расчету на уксусную кислоту), который оказался винилацетатом. С целью увеличения выхода винилацетата в дальнейшем были детально изучены различные факторы, определяющие развитие реакции в сторону большего выхода этилидендиацетата или винилацетата (температура реакции, скорость циркуляции ацетилена, вид катализатора и др.). Главную роль при этом играет возможность предохранения образующихся в начальной стадии реакции виниловых эфиров от последующего перехода в этилидендиеновые соединения под действием избытка уксусной кислоты. Этого пытались достигнуть различными путями: разбавлением реакционной жидкости индифферентными разбавителями, связыванием избыточной кислоты, быстрой полимеризацией в реакционной среде образующихся виниловых эфиров или быстрым выведением их из сферы реакции (работа под уменьшенным давлением, введение избытка индифферентного газа или ацетилена). Быстрое пропускание ацетилена через уксусную кислоту при температуре 80—90° и непрерывное удаление винилацетата (Амер. п. 1638713) позволило добиться на заводе в Shawinigan Falls выхода винилацетата на уксусную кислоту в 75—80%. При первых работах на 1 кг окиси ртути, взятой в качестве катализатора, получалось 10—12 кг винилацетата. По усовершенствовании процесса выход дошел до 150—170 кг винилацетата на 1 кг восстановленной окиси ртути. Большое значение для увеличения выхода винилацетата имеет низкая температура реакции и применение специальных катализаторов. Оптимальной температурой реакции является 70° и ниже. Практически максимальный выход винилацетата получается при температуре в пределах 40—50°. Так (Фр. п. 594219), реакция ведется при температуре 70° и избытке ацетилена. В качестве катализатора применяется уксуснокислая ртуть (4.3 ч. уксуснокислой ртути на 100 ч. уксусной кислоты) или смесь уксусной кислоты, окиси ртути и серной кислоты. Например, к 100 ч. уксусной кислоты прибавляется 4.3 ч. уксуснокислой ртути или 3.9 ч. окиси ртути. После прибавления 0.45 ч. серной кислоты в реакционную жидкость пропускают избыток ацетилена при температуре около 70°. Обработка производится при уменьшенном давлении, что позволяет ускорить отделение образовавшегося винилацетата перегонкой. Образовавшийся винилацетат отделяется от уксусной кислоты и этилидендиацетата путем ректификации. Избыток ацетилена возвращается в реакционный аппарат. По мере расходования уксусная кислота и окись ртути добавляются в реакцию прерывным или непрерывным методом. Дальнейшее развитие основных тенденций описанной методики дает возможность добиться еще большего выхода винилацетата. Так (Фр. п. 671557), винилацетат получается при температуре между 20—60° взаимодействием ацетилена и уксусной кислоты в присутствии катализатора, причем образующийся винилацетат целесообразно постоянно удалять. Для этого избыток ацетилена пропускают через уксусную кислоту в присутствии катализатора. Проходящий ацетилен

\* Skirrow, Chem. a. Ind., 57, 48, 1117 (1938).



увлекает с собой часть уксусной кислоты, большую часть полученного винилацетата и некоторое количество этилидендиацетата. Пары подвергаются конденсации. Составные части конденсата перегоняются при такой температуре, чтобы винилацетат отделялся от этилидендиацетата и уксусной кислоты.

Прошедший через конденсатор ацетилен можно подвергнуть вторичной конденсации при более низкой температуре, чтобы выделить остаток винилового эфира.

Катализатор изготовляют, осаждая его из раствора уксуснокислой ртути в уксусной кислоте при прибавлении вещества («осадителя»), содержащего  $\text{SO}_3$  в свободном или связанном состоянии, как например твердого  $\text{SO}_3$ , дымящейся серной кислоты или концентрированной серной кислоты, или серной кислоты, предварительно обработанной в соответствующих условиях уксусной кислотой или уксусным ангидридом. Ход реакции при этом приблизительно таков: серный ангидрид, соединяясь с уксусной кислотой, образует ацетилсерную кислоту. При прибавлении этого вещества к уксуснокислому раствору ртутной соли выпадает осадок, обладающий каталитическими свойствами или приобретающий их при прохождении ацетилена. Между  $20$  и  $60^\circ$  реакция проходит спокойно, и получается достаточное количество винилацетата, достигающее  $150$  кг на  $1$  кг восстановленной окиси ртути. Такие результаты достигаются главным образом при применении дымящейся серной кислоты или серного ангидрида. Для получения минимального количества этилидендиацетата температура не должна превышать  $60^\circ$ . При повышении температуры до  $70$ — $100^\circ$  образуется значительное количество диэфира. Если применять серный ангидрид, то его можно непосредственно прибавлять к смеси уксусной кислоты и раствора уксуснокислой ртути или же соответственным образом подействовать им на уксусную кислоту, которую затем нужно прибавить к уксуснокислому раствору ртутной соли.

Осадитель обычно употребляют в количестве, превышающем необходимое для осаждения ртутной соли. Если употреблять  $\text{SO}_3$  или дымящуюся серную кислоту, то избыток осадителя может не превышать  $1$ — $1.5\%$ . Для получения лучших результатов количество пропускаемого ацетилена должно значительно превышать количество поглощаемого в реакции газа. Избыток ацетилена, увлекая за собой образовавшийся виниловый эфир, не дает ему соприкоснуться с уксусной кислотой. Температура реакции также имеет большое значение, она должна быть ниже той, которая является оптимальной для получения этилидендиацетата. Так, например, наилучшая температура для получения винилацетата с катализатором, осажденным путем прибавления  $\text{SO}_3$  или дымящейся серной кислоты, лежит между  $20$  и  $60^\circ$ , лучше всего между  $30$  и  $60^\circ$ , тогда как для получения этилидендиацетата в присутствии такого же катализатора наилучшая температура находится между  $70$  и  $100^\circ$  (около  $80^\circ$ ). Во время реакции требуемая температура поддерживается нагреванием или охлаждением. При операциях в большом масштабе, когда потеря теплоты незначительна, необходимо охлаждение, при операциях малого масштаба — нагревание.

Материал, из которого сделан перегонный куб для разгонки продуктов реакции, имеет большое значение, так как некоторые могущие образоваться вещества мешают нормальному течению реакции. Наличие железа или меди в реакционной смеси является большой помехой, но незначительное количество этих металлов может быть удалено перегонкой. Все это вызывает необходимость употребления специальных сплавов

железа со значительным содержанием кремния, чтобы устранить (или по крайней мере уменьшить) образование нежелательных примесей. При употреблении эмалированной, керамиковой или стеклянной аппаратуры можно избежать загрязнения реакционной смеси этими примесями.

Количество катализатора в начале реакции имеет сравнительно небольшое значение. Так, количество катализатора, составляющее 1% по отношению к уксусной кислоте, является вполне достаточным при условии постоянного замещения его частей, становящихся неактивными.

Практически процесс осуществляется, например, следующим образом: к 10 ч. окиси ртути, растворенным в 2000 ч. ледяной уксусной кислоты, прибавляют при 85° 276 ч. осадителя, полученного взаимодействием 30 ч. SO<sub>3</sub> и 246 ч. ледяной уксусной кислоты при температуре около 23°. Смесь нагревают до 25° и через нее пропускают избыток ацетилена, доводя температуру до 35°. Во время реакции образуется винилацетат и небольшое количество этилендиацетата. Избыток ацетилена, уносящий с собой большую часть винилацетата и некоторое количество уксусной кислоты, пропускают через конденсатор, охлаждаемый водой, находящейся при такой температуре, чтобы уксусная кислота и большая часть винилацетата отделились друг от друга при конденсации. Затем конденсат переводят в непрерывную перегонную колонку, основание которой нагревается до температуры, необходимой для отгонки винилацетата от уксусной кислоты. Из основания колонки уксусная кислота стекает в перегонный куб, где она непрерывно перегоняется и оттуда возвращается в реактор.

Таким образом, свежая уксусная кислота все время заменяет кислоту, превращающуюся в эфир; ацетилен же, выходя из конденсатора, проходит через второй конденсатор, охлаждаемый рассолом (где отделяется винилацетат, не отделенный в первом конденсаторе), и возвращается в реактор. По истечении 12—10 час. степень поглощаемости ацетилена начинает уменьшаться вследствие «истощения» катализатора. В этот момент количество получаемого винилацетата составляет около 70% от теоретического количества (по ацетилену). Незначительное количество винилацетата остается в реакторе, откуда он рекупируется путем перегонки в соответствующих условиях. На 1 ч. окиси ртути получается 115 ч. винилацетата.

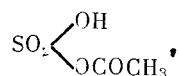
Примерно такие же условия реакции рекомендуются в Герм. п. 483780. Быстрое удаление винилацетата из сферы реакции током ацетилена обеспечивает получение хороших выходов.

По Амер. п. 1638713, винилацетат получается следующим образом: сперва в сосуд, снабженный мешалкой, загружается 10 ч. HgO и 100 ч. технической уксусной кислоты. В полученный раствор уксуснокислой ртути при 70—80° вводится около 4 ч. 70%-го олеума. Таким образом получается мелко раздробленная, весьма активная сернокислая ртуть. Затем пропускается при 80—90° в избытке ацетилен, который быстро абсорбируется, причем образуется винилацетат и этилидендиацетат. Неабсорбированный ацетилен вместе с парами уксусной кислоты и большей частью винилацетата отгоняется в холодильник, в котором уксусная кислота конденсируется, а ацетилен поступает во второй холодильник, где происходит конденсация ацетальдегида и винилацетата. Последний может быть выделен путем разгонки конденсата. Оставшийся в реакционном сосуде, образовавшийся в первой стадии процесса этилидендиацетат сперва освобождается от серной кислоты и других нежелательных примесей, после чего в нем растворяется до 10% сернистого газа. Раствор затем нагревается до 100—170°, причем этилидендиацетат превращается

в ацетальдегид, уксусный ангидрид и винилацетат. Этилидендиацетат может быть также превращен в винилацетат пропусканием его паров над окисью алюминия при 220°.

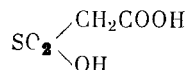
Имеются также предложения проводить реакцию синтеза винилацетата в жидкой фазе под давлением (Герм. п. 373369). В этом случае реакция проводится в автоклаве при температуре 40—60° и давлении 5 атм., поддерживаемом добавкой нейтрального газа. Например, на 60 ч. уксусной кислоты берется 1 ч. уксусного ангидрида и нагнетается 26—23 ч. сухого ацетилен. После обработки в течение нескольких часов получается до 75 ч. винилацетата. При разбавленном инертным газом ацетилене применялось давление до 10 атм. и температура до 200°. Процесс синтеза винилацетата под давлением находится в противоречии с очевидной целесообразностью скорейшего изолирования образовавшегося винилацетата от воздействия избыточной уксусной кислоты. В этом случае особую роль играет выбор катализатора и температурного режима, наиболее благоприятствующего течению реакции в сторону образования винилацетата. Применяется, например, сернокислая закисная соль ртути в присутствии сульфоксусной кислоты и сернокислой окиси железа. Последняя, по-видимому, задерживает восстановление ртутного катализатора (Канад. п. 309539; Брит. п. 252632, 351318; Амер. п. 1849647, 1849619). Указывается также на применение добавки в реакционную среду разбавителей, кипящих выше температуры кипения уксусной кислоты (Брит. п. 319589; Амер. п. 1786647; Герм. п. 480866).

Катализатор играет очень большую роль в жидкофазном процессе синтеза винилацетата. Сухая измельченная сернокислая ртуть, добавленная к уксусной кислоте, практически не катализирует процесса. Хорошие результаты получаются при растворении окиси ртути в ледяной уксусной кислоте и осаждении сернокислой ртути (при добавлении серной кислоты) в виде тонкого порошка с большой активной поверхностью. Рекомендуется (как уже указывалось в других предложениях) осаждение дымящейся серной кислотой, так как при этом серный ангидрид, содержащийся в дымящейся серной кислоте, связывает воду, выделяющуюся при реакции между окисью ртути и уксусной кислотой. Для изготовления катализатора берется, например, 1%-й раствор окиси ртути в ледяной уксусной кислоте и осаждается полуторапроцентным избытком серной кислоты, взятой в виде олеума и предварительно разбавленной уксусной кислотой. При таком разбавлении имеет место предварительное образование ацетилсерной кислоты



действующей в качестве осадителя (Амер. п. 1855366, 1855367; Брит. п. 308169, 308170). Применение этого катализатора обеспечивает получение 136 кг винилацетата на 1 кг окиси ртути.

В других патентах рекомендуется для осаждения ртутного катализатора применение не ацетилсерной, а сульфоксусной кислоты



(Брит. п. 252632, 490334; Амер. п. 1849616, 1849617) и обращается внимание на необходимость абсолютной безводности среды.

В приведенных патентных описаниях условия проведения реакции жидкофазного синтеза винилацетата характеризованы лишь в общих чертах.

Детальное изучение получения винилацетата путем реакции ацетилена с уксусной кислотой в присутствии ртутных солей серной кислоты в различных вариантах было выполнено Моррисоном и Шоу.\* Авторы исследовали процесс с применением для образования катализатора серной кислоты различной концентрации, олеума, а также сульфоуксусной и ацетилсерной кислот. Был исследован ряд факторов, которые могли влиять на активность катализатора (вид кислоты, ее избыток, количество катализатора, метод его изготовления). Результаты типичных опытов, проведенных авторами, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Получение винилацетата. Типичные данные с серной кислотой и олеумом в качестве катализатора \*\*

| HgO,<br>% | Катализатор                           |  |  | Темпера-<br>тура, °C | Вычисленный вы-<br>ход на уксусную<br>кислоту, % |                  |                   | Выход винилацетата на C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , % | Выход винилацетата, в частях на единицу HgO |
|-----------|---------------------------------------|--|--|----------------------|--|------------------|-------------------|---|---|
|           | примененная кислота                   | избыток H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , % | примечание                                       |                      | этилен-ди-<br>ацетат                             | винил-<br>ацетат | уксусный ангидрид |   |   |
| 3         | 95%-я H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 0  |  | 50—60                | 28.6   | 71.4             | —                 | 58.9  | 10.0  |
| 3         | То же                                 | 0  |  | 45—60                | 22.8   | 77.2             | —                 | 57.0  | 10.1  |
| 3         | 100%-я H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1.5  |  | 45—60                | 43.5   | 44.6             | 11.9              | 50.7  | 10.6  |
| 3         | То же                                 | 1.5  | 70%-й олеум в избытке.                           | 45—60                | 31.3   | 49.8             | 18.9              | 65.1  | 13.4  |
| 3         | 70%-й олеум                           | 1.5  | 100%-я H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> в избытке. | 45—60                | 16.0   | 61.2             | 22.8              | 70.9  | 19.4  |
| 3         | 60%-й олеум                           | 0  | Избыток окиси.                                   | 45—60                | 25.2   | 74.8             | —                 | 61.7  | 10.1  |
| 3         | То же                                 | 0  |  | 45—60                | 21.0   | 79.0             | —                 | 63.0  | 14.5  |
| 3         | »                                     | 0.75                                       |  | 45—60                | 20.0   | 77.2             | 2.7               | 69.3  | 24.8  |
| 3         | »                                     | 1.5  |  | 45—60                | 14.5   | 74.8             | 10.7              | 76.2  | 38.1  |
| 3         | »                                     | 2.3  |  | 45—60                | 15.8   | 74.0             | 10.2              | 71.7  | 34.3  |
| 3         | »                                     | 10.0                                       |  | 45—60                | 88.7   | 4.1              | 7.2               | 5.3   | 1.7   |
| 1         | »                                     | 1.5  |  | 45—60                | 32.7   | 65.7             | 1.6               | 65.6  | 46.3  |
| 6         | »                                     | 1.5  |  | 45—60                | 24.6   | 71.0             | 4.4               | 70.5  | 24.1  |
| 3         | 70%-й олеум                           | 1.5  |  | 45—60                | 25.7   | 74.3             | 0                 | 77.1  | 45.9  |
| 1         | 75%-й олеум                           | 1.5  | Катализатор пригото-<br>влен при 25°.            | 28—48                | 26.2   | 62.0             | 11.8              | 76.7  | 21.9  |
| 1         | То же                                 | 1.5  | Катализатор при-<br>готовлен при 85°.            | 26—48                | 22.8   | 77.2             | —                 | 75.5  | 101.9                                       |
| 1         | »                                     | 1.5  | Олеум, разбавлен-<br>ный уксусной<br>кислотой.   | 29—48                | 27.5   | 72.5             | —                 | 70.0  | 108.1                                       |

Было установлено, что при применении олеума выход винилацетата значительно выше, чем с серной кислотой. Образование уксусного ангидрида (в продуктах реакции) также значительно ниже с олеумом, чем с серной кислотой. При повышении содержания SO<sub>3</sub> в олеуме показатели процесса улучшаются. Оптимальным является содержание около 1.5% избыточной кислоты. С 10% избытка винилацетат практически уже не

\* Morrison, Shaw, Trans. Electrochem. Soc., 63, 425 (1933).

\*\* Опыты произведены с загрузкой в 1 кг при пропускании 145 л C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> в час.

получается, а образуется этилидендиацетат. В нейтральной среде (без избытка серной кислоты) и при избытке  $\text{HgO}$  показатели процесса явно ухудшаются. Снижение содержания окиси ртути в реакционной среде увеличивает выход винилацетата на единицу катализатора. Выход винилацетата на прореагировавшую уксусную кислоту мало зависит от концентрации окиси ртути в реакционной среде. Большую роль играет температура, при которой происходит образование катализатора. Наиболее активный катализатор был получен при  $85^\circ$ , что дало возможность снизить температуру процесса и ограничить количество катализатора 1%  $\text{HgO}$ . Катализатор готовился добавлением серной кислоты к раствору  $\text{HgO}$  в уксусной кислоте.

При пропускании  $\text{SO}_3$  в ледяную уксусную кислоту образуются, в зависимости от температуры реакции, ацетилсерная и сульфоуксусная кислоты, а также небольшое количество других соединений.\*

При низких температурах преобладает ацетилсерная кислота, которая при нагревании частично переходит в сульфоуксусную кислоту (с небольшим выходом вследствие побочных реакций). Такой переход при температуре ниже  $70^\circ$  совершается медленно. Таким образом, в смеси уксусной кислоты и  $\text{SO}_3$  (обозначаемой  $\text{AcOH}-\text{SO}_3$ ), полученной при низких температурах, преобладает ацетилсерная, а при высоких (около температуры кипения уксусной кислоты) сульфоуксусная кислота. Применение  $\text{AcOH}-\text{SO}_3$  (полученной, например, пропусканием  $\text{SO}_3$  в ледяную уксусную кислоту) вместо серной кислоты или олеума для осаждения ртутного катализатора дает лучшие результаты. При соответствующем подборе других условий процесса (температура осаждения катализатора  $\text{AcOH}-\text{SO}_3$ , количество катализатора, температура реакции и др.) были получены повышенные показатели эффективности процесса. Результаты опытов с  $\text{AcOH}-\text{SO}_3$  приведены в табл. 3.

В общем, чем ниже была температура, при которой получалась  $\text{AcOH}-\text{SO}_3$ , тем выше активность катализатора. Наиболее подходящей была температура  $40-50^\circ$ . Увеличение свободной кислотности увеличивает производительность процесса, но снижает выход винилацетата по ацетилену и уксусной кислоте. Оптимальный избыток  $\text{H}_2\text{SO}_4$  составляет около 1.5%. С увеличением содержания в реакционной смеси  $\text{HgO}$  производительность системы увеличивается, но выход винилацетата уменьшается. Более быстрая циркуляция ацетилена (в связи с большей скоростью, с которой винилацетат реагирует с уксусной кислотой) значительно увеличивает выход винилацетата. Температура реакции должна держаться также в пределах, обеспечивающих преимущественное образование винилацетата. Оптимальным пределом является температура  $50-60^\circ$ . Было установлено, что обычные технические ацетилен и ледяная уксусная кислота вполне пригодны для использования в описанных процессах. Применение  $\text{AcOH}-\text{SO}_3$ , содержащей главным образом ацетилсерную кислоту, описано в ряде патентов (Канад. п. 318832; Амер. п. 1855366; Герм. п. 559436; Брит. п. 308169 и др.). Описанный процесс может быть осуществлен и в непрерывном варианте. При этом часть жидкости из реакционного котла непрерывно удаляется и туда добавляется свежий катализатор. Данные некоторых опытов по непрерывному получению винилацетата приведены в табл. 4.

Одним из преимуществ непрерывного процесса является увеличение процента конверсии уксусной кислоты.

\* Van P e s k i, Rec. Trav. Chim., 50, 103 (1921).

Таблица 3

Получение винилацетата. Типичные данные опытов с  $\text{AcOH}-\text{SO}_3$  в качестве катализатора

| H <sub>2</sub> O, % | Катализатор                         |  | температура осаждения катализатора, °C | температура реакции, °C | Вычисленный выход на AcOH, % |              |                   | Выход винилацетата на $\text{C}_2\text{H}_4$ , % | Выход винилацетата, в частях на единицу H <sub>2</sub> O | Общий % превращения AcOH |
|---------------------|-------------------------------------|--|--|-------------------------|------------------------------|--------------|-------------------|--|--|--------------------------|
|                     | избыток $\text{H}_2\text{SO}_4$ , % | примечание                                   |  |                         | этиленди-ацетат              | винил-ацетат | уксусный ангидрид |  |  |                          |
| 1                   | 1.5                                 | 75% олеум + AcOH + Ac <sub>2</sub> O при 0°  | 20                                     | 17—45                   | 13.1                         | 83.5         | 3.4               | 72.2   | 95.2   | 40.5                     |
| 1                   | 1.5                                 | AcOH—SO <sub>3</sub> при 114°                | 85                                     | 25—45                   | 18.7                         | 76.3         | 5.0               | 77.4   | 79.2   | 40.3                     |
| 1                   | 1.0                                 | То же при 47°                                | 85                                     | 29—45                   | 19.0                         | 81.0         | 0                 | 78.2   | 108.2  | 41.9                     |
| 1                   | 1.5                                 | То же при 13°                                | 20                                     | 28—45                   | 21.6                         | 78.4         | 0                 | 76.9   | 136.2  | 52.2                     |
| 1                   | 1.5                                 | SO <sub>3</sub> в растворе HgAc <sub>2</sub> | 20                                     | 27—45                   | 27.6                         | 71.8         | 0.6               | 71.8   | 123.7  | 51.8                     |
| 1                   | 1.5                                 | AcOH—SO <sub>3</sub> при 47°                 | 45                                     | 23—45                   | 21.2                         | 78.9         | 0                 | 75.8   | 109.1  | 41.9                     |
| 1                   | 1.5                                 | То же при 25°                                | 45                                     | 23—35                   | 20.5                         | 69.4         | 10.1              | 74.9   | 121.0  | 51.4                     |
| 1                   | 1.5                                 | То же при 114°                               | 45                                     | 40—48                   | 30.0                         | 63.6         | 6.4               | 67.2   | 70.1   | 37.6                     |
| 1                   | 0.5                                 | То же при 47°                                | 85                                     | 25—48                   | 14.9                         | 84.0         | 1.1               | 90.5   | 77.3   | 39.0                     |
| 1                   | 1.0                                 | То же  | 85                                     | 28—48                   | 16.2                         | 79.4         | 4.4               | 82.2   | 94.7   | 43.7                     |
| 0.5                 | 1.6                                 | »  | 60                                     | 39—60                   | 24.7                         | 70.3         | —                 | 73.0   | 178.0  | 34.9                     |
| 2                   | 1.6                                 | »  | 60                                     | 39—60                   | 19.8                         | 80.2         | —                 | 71.8   | 85.1   | 47.8                     |
| 4                   | 1.6                                 | »  | 60                                     | 39—60                   | 26.8                         | 73.2         | —                 | 72.1   | 52.7   | 53.5                     |
| 1                   | 1.6                                 | »  | 60                                     | 39—60                   | 24.3                         | 70.7         | —                 | 67.8   | 150.7  | 47.6                     |
| 1                   | 1.6                                 | »  | 60                                     | 39—60                   | 43.1                         | 56.9         | —                 | 62.7   | 108.6  | 56.0                     |
| 1                   | 1.6                                 | »  | 60                                     | 39—60                   | 24.7                         | 65.3         | —                 | 65.3   | 136.0  | 49.9                     |
| 1                   | 1.6                                 | »  | 60                                     | 39—60                   | 23.6                         | 76.4         | —                 | 70.3   | 162.2  | 43.7                     |
| 1                   | 1.6                                 | »  | 60                                     | 35—60                   | 31.0                         | 69.0         | —                 | 66.4   | 137.0  | 41.8                     |
| 1                   | 1.6                                 | »  | 60                                     | 38—70                   | 27.3                         | 72.7         | —                 | 63.5   | 155.0  | 43.1                     |

Таблица 4

Получение винилацетата непрерывным методом

| H <sub>2</sub> O, % | Начальный катализатор         |                    | Продолжительность реакции, час | температура, °C | Вычисленный выход на AcOH, % |              |                   | Выход винилацетата на $\text{C}_2\text{H}_4$ , % | Выход винилацетата, в частях на единицу H <sub>2</sub> O | % AcOH, превращенной в винилацетат |
|---------------------|-------------------------------|--------------------|--------------------------------|-----------------|------------------------------|--------------|-------------------|--|--|------------------------------------|
|                     | кислота                       | избыток кислоты, % |                                |                 | этиленди-ацетат              | винил-ацетат | уксусный ангидрид |  |  |                                    |
| 3                   | 98%-я $\text{H}_3\text{PO}_4$ | 1.5                | 11                             | 72              | 11.5                         | 88.5         | —                 | 60.4   | 8.9  | —                                  |
| 3                   | 60%-й олеум                   | 1.5                | 100                            | 45—60           | 15.5                         | 76.2         | 8.3               | 77.1   | 38.4   | 46.0                               |
| 1                   | AcOH—SO <sub>3</sub>          | 1.5                | 41                             | 46              | 17.3                         | 80.3         | 2.4               | 60.1   | 78.9   | 66.0                               |
| 1                   | То же                         | 1.5                | 70                             | 30—48           | 19.7                         | 78.3         | 2.0               | 77.0   | 88.6   | 76.0                               |
| 1                   | »                             | 1.5                | 100                            | 30—48           | 20.6                         | 79.3         | 0.1               | 70.9   | 107.5  | 75.4                               |
| 1                   | »                             | 1.5                | 352                            | 30—50           | 25.5                         | 74.5         | —                 | 63.1   | 78.8   | 72.5                               |

Ортофосфорная кислота (98—100%-я), применяемая в качестве осадителя, образует тонкую взвесь ртутной соли ортофосфорной кислоты. Осаждение ведется при температуре 80—90° (Амер. п. 1710195, 1710197). Реакция винилацетата с этим катализатором осуществляется при тем-

пературе 78°. Выход винилацетата по прореагировавшему ацетилену достигает 95%. Синтез винилацетата в присутствии ртутных солей ортофосфорной кислоты был исследован Моррисоном и Шоу. Стандартная процедура, примененная в этих опытах, состояла в том, что 3% окиси ртути (от веса уксусной кислоты) растворялось в ледяной уксусной кислоте при температуре 80—90° и затем при энергичном перемешивании добавлялось 2.4% стопроцентной ортофосфорной кислоты. Этого количества было достаточно, чтобы образовать  $Hg_3(PO_4)_2$  и обеспечить избыток в 1.5% свободной фосфорной кислоты. Применение вместо ортофосфорной кислоты метафосфорной и пиропосфорной кислот ведет к образованию этилидендиацетата. Оптимальной температурой является 70—75°. Скорость циркуляции ацетилена поддерживалась достаточной для быстрого удаления винилацетата. В табл. 5 приводятся результаты некоторых типичных опытов с фосфорной кислотой.

Таблица 5

## Получение винилацетата в присутствии фосфорной кислоты

| Катализатор |           |                                    | Конверсия<br>уксусной кис-<br>лоты, % | Вычисленный выход<br>на уксусную ки-<br>слоту, % |                  | Действительный<br>выход на $C_2H_2$<br>винилацетата, % | Выход винилаце-<br>тата, в частях<br>на единицу $H_2O$ |
|-------------|-----------|------------------------------------|---------------------------------------|--|------------------|--|--|
| $H_2O$ , %  | $H_3PO_4$ | избыток<br>100%-й<br>$H_3PO_4$ , % |                                       | этилиден-<br>ацетат                              | винил-<br>ацетат |  |  |
| 3           | 97%-я     | 1.5                                | 15.1                                  | 1.1  | 98.9             | 63.1   | 11.8   |
| 3           | 100%-я    | 1.5                                | 24.5                                  | 18.4   | 81.6             | 78.4   | 15.4   |
| 3           | 67%-я     | 1.5                                | 14.3                                  | 1.0  | 99.0             | 61.3   | 10.5   |
| 3           | 98%-я     | 0.4                                | —                                     | 0  | 100.0            | —  | 4.1  |
| 3           | »         | 1.9                                | 22.0                                  | 3.1  | 96.9             | 71.0   | 13.7   |

Таким образом, в качестве побочного продукта получается незначительное количество этилидендиацетата при практически количественном выходе винилацетата по израсходованной уксусной кислоте, но процент конверсии уксусной кислоты при этом сравнительно незначителен.

Работа с сернокислыми солями ртути считается более предпочтительной вследствие их относительной дешевизны, более высокой степени превращения ацетилена и меньшего расхода катализатора.

Добавка некоторых веществ, как например трехфтористого бора или его комплексных соединений, усиливает каталитическое действие ртутных солей и благоприятствует образованию винилацетата вместо этилидендиацетата (Амер. п. 1912308; Герм. п. 582544). Добавка фтористоводородной кислоты также улучшает катализ. Рекомендуется, например, применение в указанных целях комплекса фтористый бор + уксусная кислота. Для приготовления такого катализатора уксусная кислота кипятится с небольшим количеством окиси ртути, к смеси добавляется уксусный ангидрид в количестве, необходимом для связывания имеющейся влаги, и уксусная кислота перегоняется. К очищенной таким образом уксусной кислоте (1 кг) добавляется 10 г окиси ртути, 10 г комплекса фтористый бор + уксусная кислота и 1 г 40%-й водной фтористоводородной кислоты. Ацетилен пропускается в эту смесь при температуре 34° (Амер. п. 2021873; Швед. п. 83414).

По другой прописи, 4 г окиси ртути, 1—1.5 г трехфтористого бора и 0.5—1 г фтористоводородной кислоты растворяется в 1 кг уксусной

кислоты. В раствор пропускается ацетилен при сильном перемешивании смеси. Реакция ведется при температуре 30—55°. Ацетилен полностью вступает в реакцию. По окончании реакции катализатор разлагается добавкой безводного уксуснокислого натрия и винилацетат отгоняется из реакционной смеси. Выход винилацетата достигает 80% на прореагиро-

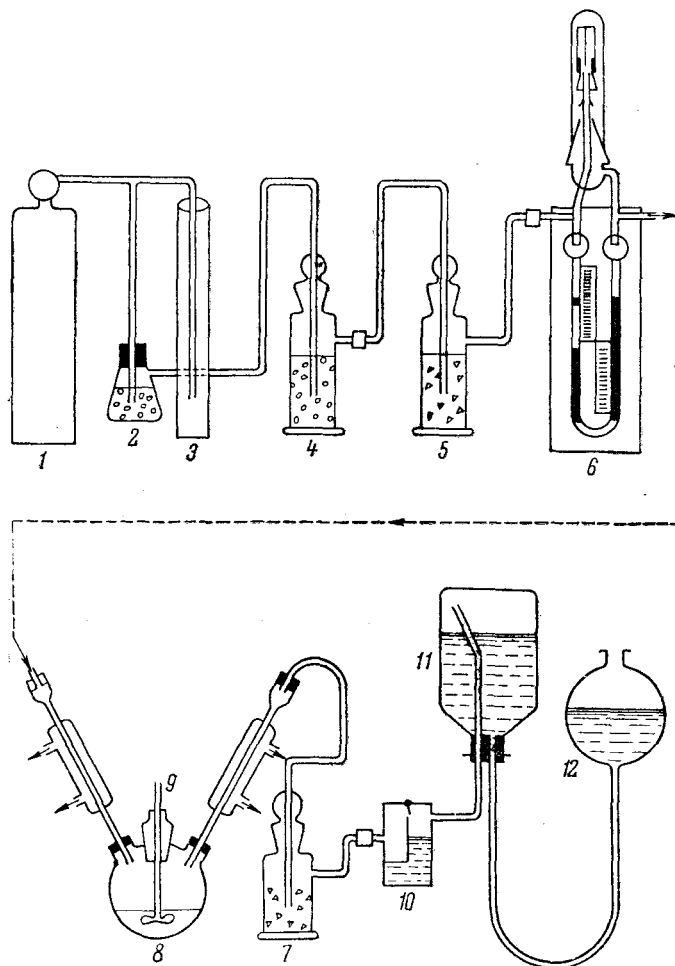


Рис. 1. Прибор для лабораторного получения винилацетата.

1 — баллон с ацетиленом; 2 — вода; 3 — маностат; 4 — промывная склянка с хромовой кислотой; 5 — осушитель с хлористым кальцием; 6 — реометр; 7 — осушительные колонки (с хлористым кальцием и силикагелем); 8 — трехгорлая колба; 9 — мешалка с затвором; 10 — обратный клапан; 11 — промывная склянка; 12 — сосуд с водой.

вавший ацетилен. Вместо трехфтористого бора можно применять борный ангидрид или борную кислоту, которые реагируют с фтористоводородной кислотой в растворе (Брит. п. 459882; Швед. п. 86490). Диоксиборофтористоводородная кислота также может применяться для катализатора вместе с окисью ртути. Эта кислота получается при взаимодействии трехфтористого бора и борной кислоты в среде инертного растворителя ( $\text{BF}_3 + 2\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_2\text{F}_2 + 2\text{HBO}_2 + \text{HF}$ ) или при взаимодействии бор-



ного ангидрида с фтористым водородом (сухим) ( $9\text{HF} + 2\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{H}_3\text{BO}_2\text{F}_2 + \text{BF}_3$ ). При получении диоксиборфтористоводородной кислоты по первой реакции она отделяется от метаборной кислоты перегонкой. При получении кислоты по второй реакции она при низких температурах связывается с  $\text{BF}_3$ , но разлагается (трифтористый бор улетучивается) при перегонке. Для получения катализатора кислота нейтрализуется окисью ртути. Могут служить в качестве катализатора также ртутные соли борофтористоводородной и кремнефтористоводородной кислот. Эти кислоты получают при пропускании  $\text{BF}_3$  или  $\text{SiF}_4$  в метиловый или этиловый спирт, затем они нейтрализуются окисью ртути и добавляются к уксусной кислоте. Для активации ртутного катализатора применяются также фтористые соединения, содержащие элементы IV, V и VI групп периодической системы Д. И. Менделеева (Амер. п. 2376964), а также аммониевые соединения и аналоги Р, As и Sb (Амер. п. 2351664), фосфоровольфрамовая кислота (Амер. п. 2186437), силиковольфрамовая кислота (Брит. п. 351318), уксуснокислое железо (Брит. п. 379705), борная кислота (Амер. п. 2329644), ацетилендисульфоновая кислота (Амер. п. 2239763), метантрисульфоновая кислота (Амер. п. 2351664), ртутная соль фтористоводородной и мышьяковистой кислот (Амер. п. 2376964), окись какодила (Амер. п. 2361994), добавка которой предотвращает образование в реакционной смеси высококипящих полимерных соединений смол.

Для лабораторного синтеза винилацетата предлагается следующая аппаратура и методика работы.\*

Реакционный прибор (рис. 1) состоит из трехгорлой колбы, снабженной мешалкой с затвором, термометром и трубками для ввода и вывода газа. Ацетилен промывается водой и хромовой кислотой и осушается в колонках с гранулированным хлористым кальцием и силикагелем. Трубка для отвода газа из реакционной колбы соединена с устройством, регулирующим давление, которое обычно устанавливается  $\sim 10$  см водяного столба. Реакционная смесь составляется до помещения в реакционный сосуд.

При пропускании ацетилена поддерживается температура  $15-20^\circ$ . Регулируется постоянная скорость поглощения ацетилена в течение

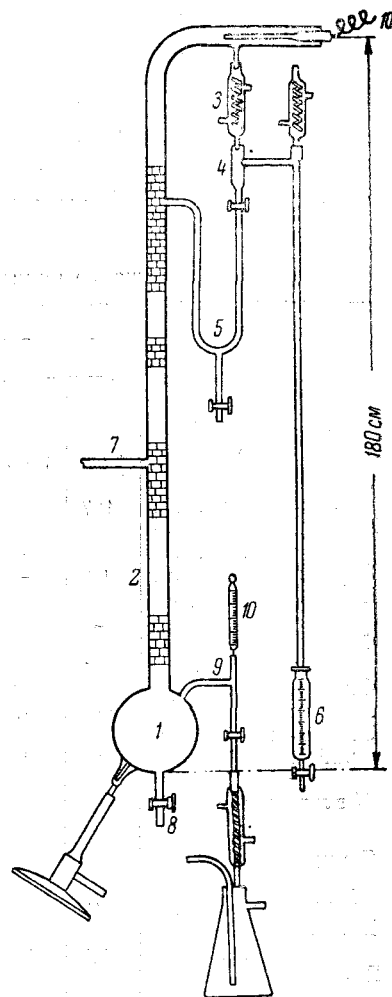


Рис. 2. Непрерывно действующая лабораторная установка для выделения винилацетата перегонкой.

Объяснение см. в тексте.

\* Groth, Johanson, The Swedberg Memorial Vol., стр. 288, (1944); Н. Ф. Рам. Мономеры. Изд. ИЛ, М., стр. 58 (1951).

~8 час. После этого для нейтрализации (мышьяковой и фтористоводородной) кислот, введенных в составе катализатора, добавляется сухой уксуснокислый натрий и раствор дополнительно перемешивается в течение 15—30 мин. Рекомендуется незамедлительно отделять образовавшийся по завершении реакции винилацетат от неорганических соединений и поддерживать низкую температуру, чтобы предотвратить дальнейшее взаимодействие винилацетата с уксусной кислотой. Реакционную смесь перегоняют под уменьшенным давлением (100—150 мм рт. ст. в начале перегонки и 10—20 мм в конце). Дистиллят конденсируют при охлаждении до 10—20° и после этого фракционируют в колонке, снабженной дефлегматором. Первый погон отбирается до 71°. Следующий погон (71—75°) содержит основную часть винилацетата. Фракция 75—115° является сме-

Таблица 6

## Получение винилацетата при различных условиях

|  | Опыты |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|--|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|  | 1     | 2    | 3    | 4    | 5    | 6**  | 7    | 8    | 9    | 10   |
| <b>Реагенты</b>  |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Уксусная кислота, г  | 1000  | 1000 | 1000 | 1037 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 |
| Уксусный ангидрид, г . . . . .                                     | 167   | 212  | 250  | 100  | 0    | 105  | 92   | 90   | 150  | 200  |
| Мышьяковая кислота, г . . . . .                                    | —     | —    | 6    | 6    | 6    | 6    | 4.5  | 4.5  | 3    | 3    |
| Борная кислота, г . . . . .  | 5.3   | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    |
| Пятиокись фосфора, г . . . . .                                     | —     | 5    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    |
| Фтористоводородная кислота, г . . . . .                            | 25    | 25   | 20   | 21   | 20   | 20   | 15   | 15   | 9    | 6    |
| Оксид ртути, г . . . . .   | 6     | 10   | 2.8  | 2.8  | 2.8  | 2.8  | 2.8  | 2.8  | 2.8  | 4    |
| Ацетилен, г . . . . .  | 327   | 200  | 380  | 292  | 287  | 240  | 406  | 217  | 235  | 389  |
| Уксуснокислый натрий, г . . . . .                                  | 20    | 50   | 15   | 8    | 8    | 10   | 6    | 6    | 5    | 5    |
| <b>Условия реакции</b>   |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Температура реакции (приблизительно), °C . . . . .                 | 17    | 37   | 18   | 20   | 16   | 10   | 15   | 15   | 15   | 15   |
| Время реакции, часы . . . . .                                      | 7.5   | 6.5  | 7    | 5    | 6    | 2.5  | 6.5  | 4.5  | 4.8  | 7    |
| Поглощение ацетилена в конце опыта * . . . . .                     | —     | —    | ++   | ++   | +    | ++   | +    | ++   | ++   | +    |
| <b>Продукты реакции</b>  |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Винилацетат, г . . . . .   | 920   | 550  | 1069 | 783  | 427  | 700  | 965  | 625  | 685  | 1053 |
| Уксусная кислота, г . . . . .                                      | 312   | 677  | 250  | 393  | 365  | 520  | 137  | 554  | 561  | 248  |
| Этилендиацетат, г . . . . .  | 79    | 105  | 360  | 186  | 210  | 87   | 247  | 80   | 105  | 239  |
| Выход винилацетата, считая на превратившийся ацетилен, % . . . . . | 85    | 84   | 85   | 81   | 45   | 88   | 72   | 87   | 88   | 82   |

\* «+» — уменьшающееся поглощение, «++» — не изменившееся поглощение

\*\* Опыт 6 соответствует приведенным в Амер. п. 2376964 данным.

шанной; во фракции 115—120° преобладает уксусная кислота, выше 120° перегоняются этилидендиацетат, уксусный ангидрид и некоторое количество уксусной кислоты. Для непрерывного выделения винилацетата перегонкой применяется перегонный аппарат из стекла пирекс (рис. 2), состоящий из круглодонной колбы (1) емкостью 500 мл, насадочной колонки (2) диаметром 25 мм, пароотводящая трубка которой снабжена термометром (10), конденсатора (3) с полной конденсацией и дозера (4), позволяющего или возвращать конденсат в колонку через затвор (5), или направлять его в сборник (6). Питание перегонного аппарата производится непрерывно через ввод (7) в заранее определенной точке колонки. Кран (8) и трубка (9) служат для отвода более высококипящих составных частей из колбы. Данные опытов, проведенных в описанной аппаратуре, приведены в табл. 6.

### Парофазный процесс синтеза винилацетата

Основные методы получения винилацетата в газовой фазе сводятся к следующему (Герм. п. 403784, 485271). Синтез винилацетата осуществляется путем пропускания смеси ацетилена с парами уксусной кислоты через нагретый катализатор. Катализаторами служат соли цинка и кадмия (уксусные и фосфорнокислые). В качестве носителя катализатора применяются силикагель или активированные угли. Температура реакции лежит в пределах 210—250°. Газовую смесь рекомендуется нагревать до этой или несколько высшей температуры. Ацетилен применяется в избытке против теоретического. Во втором из указанных германских патентов особенно подчеркивается необходимость быстрого прохождения реакционной газовой смеси над катализатором, чтобы лишь часть реагирующей смеси вступила в реакцию и чтобы образующийся винилацетат всегда находился в окружении избытка не прореагировавшей смеси. При этом в контактированной среде получается концентрация винилацетата около 20%. Наиболее благоприятной температурой реакции является 210—250°. Например, через испаритель, в котором испаряется в час около 5 кг уксусной кислоты, пропускают в час 4—5 м<sup>3</sup> очищенного ацетилена. Полученная смесь паров пропускается через подогреватель, в котором она нагревается до 220—250°. Подогретая смесь паров поступает затем в реакционную трубку 75 мм диаметром и 1700 мм длиной, наполненную 7 л активированного угля, пропитанного 1 кг уксуснокислого цинка. Температура реакционной зоны вначале устанавливается 210—220° и по мере ведения процесса постепенно повышается до 250°. При хорошей изоляции уже при таком небольшом аппарате требуется подогреватель незначительного размера для поддержания необходимой температуры реакции. После контактирования смесь паров, содержащая 13—16% винилацетата, направляется в холодильник, где винилацетат конденсируется. Избыток ацетилена вновь направляется циркуляционными насосами в испаритель уксусной кислоты. Свежий ацетилен вводится в циркуляционную систему, а уксусная кислота добавляется в испаритель по мере ее израсходования. В продуктах реакции, кроме уксусной кислоты и винилацетата, содержится некоторое количество этилидендиацетата. В час получается 0.5—0.7 кг винилацетата. Если в час испарять только 0.5—1 кг уксусной кислоты, то получается значительно меньшее количество винилацетата, образуется больше побочных продуктов и катализатор скорее обрабатывается.

Видоизменением указанного метода является (Фр. п. 666042) следующий: на пропитанный катализатором (сернокислая ртуть, фосфорнокислый кадмий) зернистый силикагель по каплям подается ледяная уксусная кислота. Нагретый ацетилен пропускается через катализатор снизу вверх. В продуктах реакции содержится этилидендиацетат и винилацетат. Предлагается также ряд других катализаторов, например фосфорнокислые соли серебра, кадмия и цинка, при температуре 200—500° (Амер. п. 2191053), уксуснокислый цинк на глиноземе (Амер. п. 2398820; Брит. п. 578405), уксуснокислый цинк на угле (Амер. п. 2485044), хроматы цинка, кадмия и ртути (Амер. п. 2411962; Брит. п. 581501), силикаты цинка и кадмия (Амер. п. 2521113). Катализатор из силикатов цинка и кадмия готовится, например, следующим образом: раствор обычного силиката натрия (30° Bé) смешивается с водным раствором  $ZnCl_2$ . В зависимости от молярного соотношения реагентов и степени разбавления получается целый ряд гелеобразных продуктов. После промывки, фугования и сушки материал измельчается и формируется в виде шариков с диаметром ~0.5 см. В приведенном примере (Брит. п. 633681) 1500 г уксусной кислоты взаимодействует с 4200 л ацетилена в каталитической печи, содержащей 13 л катализатора  $ZnSiO_3$ . Начальная температура катализа 170°, и она увеличивается по мере старения катализатора. Степень конверсии составляет около 60%. Ацетальдегид образуется в незначительном количестве.

В другом варианте 28.4 г силиката натрия и 141 г пемзы (4—6 меш) смешиваются в воде с 13.6 г хлористого цинка, смесь выпаривается и сушится при температуре 165°. Над 150 мл этого катализатора при температуре 150° пропускалось в течение 2 час. 174 г уксусной кислоты и 38.3 л/час ацетилена. После разгонки конденсата получалось 132 г винилацетата с температурой кипения 72° (52.9% конверсии). Продолжительность жизни катализатора составляла 100 час. (Брит. п. 654471). Катализатор готовится также формованием смеси порошкообразного активированного угля с  $\frac{1}{5}$  до  $\frac{1}{30}$  от его веса *Gloiopeltis furcata* в воде или водном растворе уксуснокислого цинка и высушиванием.

Исследование парофазного синтеза винилацетата было проведено Ушаковым и Файнштейн и Ушаковым, Ростовским и Арбузовой.\* В первой работе изучалось влияние различных факторов на процесс парофазного синтеза винилацетата в присутствии уксуснокислого цинка и кадмия, нанесенных на активированный уголь. Синтез осуществлялся в аппаратуре, схема которой изображена на рис. 3.

Очищенный путем пропускания через колонки с гератолом (пемза, пропитанная хромовой кислотой) и просушенный в колонках с хлористым кальцием и фосфорным ангидридом ацетилен поступал в U-образную трубку, нагреваемую в электрической печи. Далее ацетилен попадал в смеситель. Ацетилен пропусклся над поверхностью жидкости и, захватив пары уксусной кислоты, поступал в электрический нагреватель, откуда смесь направлялась в контактную трубку. Смесь ацетилена с парами уксусной кислоты проходила через контактную трубку длиной 550 мм и диаметром 15 мм, наполненную активированным углем, пропитанным ацетатами цинка или кадмия. Угля загружалось 20 г. Образовавшийся винилацетат с избытком ацетилена и непрореагировавшей уксусной

\* С. Ушаков и Ю. Файнштейн, Журн. «Пласт. массы», № 1 (1933); Ind. Eng. Chem., 26, 561 (1934); С. Ушаков, Е. Ростовский, А. Арбузова, ЖПХ, 13, 1629 (1940).

кислотой проходил затем через холодильник и пропусклся через колонку, наполненную фарфоровыми шариками. Газовая смесь поступала снизу вверх, поглотитель (ксилол) стекал сверху вниз. Для поглощения незадержанного ксилолом винилацетата вслед за колонкой были помещены щелочные полимеризаторы. Избыток не вошедшего в реакцию ацетилена снова возвращался в реакцию.

По указанной схеме были проведены опыты по изучению влияния ряда факторов на выход винилацетата.

1. Влияние температуры контактного аппарата. Температура изменялась от 170 до 230° через 10°. В пределах от 180 до 230° получаются

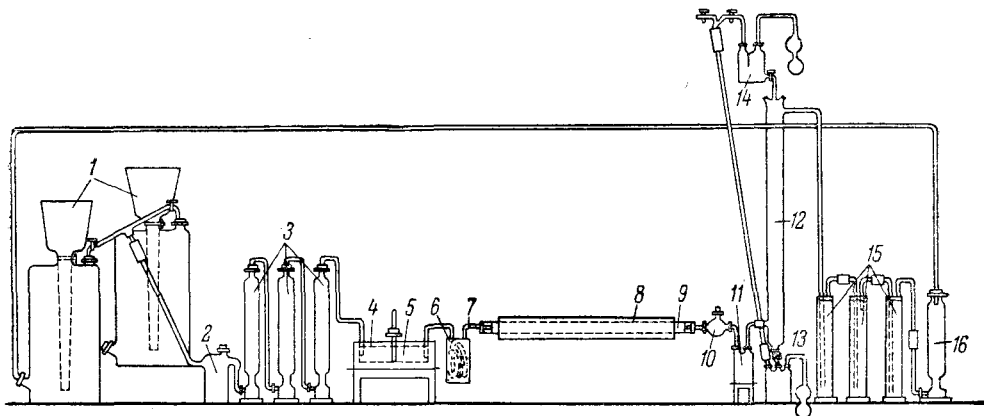


Рис. 3. Аппаратура для синтеза винилацетата.

1 — газометр; 2 — предохранительная склянка; 3 — очистители ацетилена; 4 — ванна для подогрева смеси; 5 — сатуратор; 6 — змеевик; 7 — печь для подогрева; 8 — контактная печь; 9 — контактная трубка; 10 — ловушка для уксусной кислоты; 11 — охлаждающая склянка; 12 — абсорбционная колонка; 13 — приемник; 14 — резервуар с поглотительной жидкостью; 15 — щелочные поглотители; 16 — осушительная колонка.

наибольшие выходы винилацетата, причем в указанных пределах температура не оказывает влияния на выход винилацетата; при температурах ниже 180° и выше 230° выход падает.

2. Влияние изменения количества катализатора. При применении ацетата от 1,85 до 6 г на 20 г угля и при расходе кислоты 2—4 г в час изменение количества катализатора не влияет на выход винилацетата.

3. Влияние изменения соотношения реагентов. Лучшие выходы получаются при соотношении 9 вес. ч. ацетилена на 1 вес. ч. уксусной кислоты. Выход до 85% от теории. При меньшем избытке ацетилена выходы понижаются.

4. Влияние скорости движения газов над катализатором. Выход не меняется при пропускании от 10 до 20 л ацетилена в час через трубку диаметром 15 мм (выход ~80%). При 30 л выход падает до 65%.

5. Влияние длины трубки контактного аппарата. При увеличении длины контактной трубки (нормальная длина 560 мм) выход винилацетата не изменяется. При уменьшении длины катализатора до  $\frac{1}{2}$  и до  $\frac{1}{3}$  нормальной длины (при диаметре трубки 15 мм и пропускании 10 л ацетилена в час) выход составляет соответственно: при полной длине — 80%, при  $\frac{1}{2}$  длины — 76% и при  $\frac{1}{3}$  длины — 70% от теории.

6. Изменение диаметра контактной трубки в пределах от 15 до 30 мм при сохранении одной и той же линейной скорости движения газов не отразилось на выходе винилацетата.

## Влияние различных условий

| № опыта                               | Израсходовано уксусной кислоты, г | Пропущено $C_2H_2$ , л | Возвращено $C_2H_2$ , л | Израсходовано $C_2H_2$ , л | Скорость пропускания $C_2H_2$ , м/сек. | Отношение уксусной кислоты к ацетилену | Количество катализатора, г | Винил     |             |        |             |
|---------------------------------------|-----------------------------------|------------------------|-------------------------|----------------------------|--|--|----------------------------|-----------|-------------|--------|-------------|
|                                       |                                   |                        |                         |                            |  |  |                            | в ксилоле |             | в NaOH |             |
|                                       |                                   |                        |                         |                            |  |  |                            | г         | % от теории | г      | % от теории |
| А. Влияние различного количества ката |                                   |                        |                         |                            |  |  |                            |           |             |        |             |
| 1                                     | 8.45                              | 76                     | 69                      | 7                          | 0.0258                                 | 1:9                                    | 1.28                       | 7.36      | 60.94       | 2.12   | 17.51       |
| 2                                     | 7.02                              | 75                     | 71                      | 4                          | 0.0236                                 | 1:10.7                                 | 3.69                       | 5.05      | 50.28       | 2.66   | 26.50       |
| 3                                     | 7.69                              | 75                     | 70                      | 5                          | 0.0236                                 | 1:9.7                                  | 3.35                       | 5.84      | 53.06       | 2.31   | 20.94       |
| Б. Влияние изменения отношения реа    |                                   |                        |                         |                            |  |  |                            |           |             |        |             |
| 1                                     | 22.35                             | 75                     | 68                      | 7                          | 0.0236                                 | 1:3.35                                 | 2.70                       | 9.75      | 30.51       | 3.57   | 11.50       |
| 2                                     | 16.48                             | 75                     | 69                      | 6                          | 0.0236                                 | 1:4.6                                  | 2.60                       | 11.39     | 48.36       | 2.10   | 8.92        |
| 3                                     | 13.25                             | 82                     | 74                      | 8                          | 0.0258                                 | 1:6.2                                  | 2.29                       | 9.60      | 50.66       | 2.90   | 15.32       |
| 4                                     | 10.37                             | 75                     | 68                      | 7                          | 0.0236                                 | 1:7.25                                 | 2.00                       | 6.44      | 43.40       | 3.75   | 25.26       |
| 5                                     | 8.90                              | 75                     | 69                      | 6                          | 0.0236                                 | 1:8.4                                  | 2.05                       | 6.79      | 53.37       | 2.12   | 16.63       |
| 6                                     | 8.25                              | 75                     | 66                      | 9                          | 0.0236                                 | 1:9.1                                  | 2.08                       | 7.16      | 60.60       | 2.00   | 16.97       |
| 7                                     | 4.85                              | 73                     | 67                      | 6                          | 0.0229                                 | 1:15                                   | 2.73                       | 3.688     | 53.06       | 1.71   | 24.67       |
| В. Влияние изменения скорости газо    |                                   |                        |                         |                            |  |  |                            |           |             |        |             |
| 1                                     | 5.75                              | 50                     | 43                      | 7                          | 0.016                                  | 1:9                                    | 2.35                       | 4.00      | 48.70       | 2.60   | 31.30       |
| 2                                     | 5.23                              | 48                     | 41                      | 7                          | 0.016                                  | 1:9                                    | 1.95                       | 4.057     | 54.24       | 1.87   | 25.05       |
| 3                                     | 10.15                             | 98                     | 88                      | 8                          | 0.030                                  | 1:9.4                                  | 2.52                       | 7.567     | 52.02       | 4.15   | 28.57       |
| 4                                     | 15.85                             | 143                    | 137                     | 6                          | 0.046                                  | 1:9                                    | 1.90                       | 9.72      | 42.90       | 4.89   | 21.57       |
| 5                                     | 16.38                             | 155                    | 148                     | 7                          | 0.049                                  | 1:9                                    | 1.90                       | 8.536     | 36.44       | 3.74   | 15.93       |

Данные некоторых опытов сведены в табл. 7.

Задачей второго исследования (Ушаков, Ростовский, Арбузова), являлось более детальное изучение влияния на процесс синтеза винилацетата температуры, относительного количества катализатора, причин, вызывающих снижение активности катализатора в период работы, и выяснение возможности увеличения продолжительности его действия. Изучение влияния относительного количества катализатора и температуры позволило подойти к установлению необходимого времени пребывания реагентов в зоне контакта и условий, обеспечивающих максимальную конверсию уксусной кислоты. Ацетилен из баллона или газометров пропусклся для очистки через ряд склянок с очистительными растворами, составленными по данным Ваннино.\* Далее ацетилен проходил через две колонки, наполненные натронной известью и хлористым кальцием. Очищенный и высушенный ацетилен после прохождения через подогреватель смешивался с парами уксусной кислоты, для чего поступал в испаритель, где барботировал через 100%-ю уксусную кислоту. Весовое отношение ацетилена к уксусной кислоте устанавливалось как 9 : 1, для чего температура в испарителе поддерживалась 40°. Смесь ацетилена и уксусной кислоты поступала через брызгоуловитель в контактный прибор, состоящий из стеклянной, наполненной катализатором трубки (диаметр

\* V a n n i n o, Handb. d. präpar. Chem., II (1925).

Таблица 7

реакции на выход винилацетата

| ацетат           |             | Связанная кислота |           |                     | Свободная кислота      |              |                  |             | общее количество связанной и свободной кислоты |             |
|------------------|-------------|-------------------|-----------|---------------------|------------------------|--------------|------------------|-------------|--|-------------|
| общее количество |             | в кислоте, г      | в NaOH, г | общее количество, г | в контактной трубке, г | в кислоте, г | общее количество |             | г  | % от теории |
| г                | % от теории |                   |           |                     |                        |              | г                | % от теории |  |             |

лизатора (продолжительность опыта 5 час.)

|      |       |      |      |      |      |       |       |       |       |       |
|------|-------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 9.48 | 78.45 | 5.15 | 1.48 | 6.63 | 0.48 | 1.26  | 1.74  | 20.59 | 8.37  | 99.04 |
| 7.71 | 76.78 | 3.53 | 1.86 | 5.39 | 1.02 | 0.575 | 1.595 | 22.66 | 6.985 | 99.50 |
| 8.15 | 74.00 | 4.08 | 1.61 | 5.69 | 1.80 | 0.144 | 1.944 | 26.28 | 7.634 | 99.28 |

гентов (продолжительность опыта 6 час.)

|       |       |      |      |      |      |       |        |       |        |       |
|-------|-------|------|------|------|------|-------|--------|-------|--------|-------|
| 13.32 | 41.69 | 6.82 | 2.50 | 9.32 | 7.14 | 4.296 | 11.436 | 51.16 | 20.756 | 92.85 |
| 13.49 | 57.28 | 7.97 | 1.47 | 9.44 | 2.02 | 4.603 | 6.623  | 40.19 | 16.063 | 87.47 |
| 12.50 | 65.98 | 6.71 | 2.03 | 8.74 | 1.10 | 2.77  | 3.87   | 29.20 | 12.61  | 95.18 |
| 10.19 | 68.66 | 4.50 | 2.62 | 7.12 | 1.13 | 1.726 | 2.856  | 27.54 | 10.176 | 96.20 |
| 8.91  | 70.00 | 4.75 | 1.48 | 6.23 | 1.10 | 1.44  | 2.54   | 28.54 | 8.77   | 98.54 |
| 9.16  | 77.57 | 5.00 | 1.40 | 6.40 | 0.05 | 1.73  | 1.78   | 21.57 | 8.18   | 99.14 |
| 5.398 | 77.73 | 2.57 | 1.20 | 3.77 | 0.18 | 0.803 | 0.983  | 20.27 | 4.753  | 98.00 |

вой смеси (продолжительность опыта 5 час., диаметр трубки 15 мм)

|        |       |       |      |       |      |      |      |       |       |       |
|--------|-------|-------|------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|
| 6.60   | 80.00 | 2.80  | 1.80 | 4.60  | 0.12 | 1.00 | 1.12 | 19.47 | 5.72  | 99.47 |
| 5.927  | 79.29 | 2.837 | 1.31 | 4.147 | 0.29 | 0.72 | 1.01 | 19.31 | 5.15  | 98.60 |
| 11.717 | 80.59 | 5.28  | 2.90 | 8.18  | —    | 1.44 | 1.44 | 14.19 | 9.62  | 94.78 |
| 14.61  | 64.7  | 6.80  | 3.42 | 0.22  | 0.25 | 4.89 | 5.14 | 32.43 | 15.36 | 96.90 |
| 12.276 | 52.37 | 5.97  | 2.61 | 8.58  | 1.54 | 5.75 | 7.29 | 44.50 | 15.87 | 96.87 |

18 мм), помещенной в воздушную баню, обогреваемую электрической печью. Подогрев реактивов перед контактированием осуществлялся в части этой же трубки, температура которой контролировалась пирометром. Второй измерительный прибор — термометр — помещался в середину слоя катализатора. Опыты проводились на одном и том же катализаторе, приготовленном следующим образом: уголь марки АГ с диаметром гранул 3—4 мм пропитывался раствором цинкацетата. Раствор цинкацетата готовился смешением 100 ч. воды, 5 ч. окиси цинка и 10 ч. уксусной кислоты (95%-й). После пропитки угля (что продолжалось в течение 12—16 час.) катализатор отделялся от раствора и высушивался на масляной бане при температуре 160—165° в течение 10 час. Содержание цинкацетата в высушенном катализаторе составляло 7—8%, активность катализатора по хлору 35.5%, насыпной вес 0.591 кг/л. Для определения количества цинкацетата катализатор подвергался экстрагированию разбавленным раствором серной кислоты при кипячении. Вследствие того, что при этом частично извлекается присутствующее в угле железо, последнее перед титрованием экстракта удалялось осаждением аммиаком.

Во время ведения реакции реакционная газовая смесь, входящая в контактную трубку и из нее выходящая, периодически анализировалась на общее содержание уксусной кислоты и степень конверсии. Разработанный способ анализа основывается на том принципе, что винилацетат, быстро омыляющийся в щелочной среде (что заметно уже при pH около 10),

не изменяется при растворении в водной суспензии гидроокиси цинка.

Для определения конверсии уксусной кислоты отбирались две пробы. В первой пробе определялось количество не вошедшей в реакцию уксусной кислоты, во второй — или количество уксусной кислоты, поступающей на контактирование, или общее количество уксусной кислоты, соответствующее сумме свободной кислоты и превратившейся в винилацетат.

Первое определение выполнялось следующим образом: газореакционная смесь по капиллярной трубке поступала в поглотительный сосуд, где барботировала через смесь, состоящую из 0.1 н. раствора щелочи и раствора сульфата цинка. Смесь приготавливалась следующим образом: в поглотительный сосуд из микробюретки отбиралось 1—3 мл 0.1 н. раствора щелочи, прибавлялось 5 мл (приблизительно) 0.2 н. раствора цинковой соли, и общее количество смеси доводилось разбавлением водой до 15 мл. Пропущенный через поглотительный сосуд газ собирался в градуированный газометр емкостью 1100 мл. Концом определения служил момент исчезновения мути гидроокиси цинка.

Определение общего содержания уксусной кислоты в газе проводилось двумя путями: 1) при поглощении кислоты из определенного объема газа после испарителя раствором щелочи с обратным оттитрованием избытка щелочи (применялась также суспензия основного соединения цинка, в которую поступал через капилляр исследуемый газ до исчезновения мути гидроокиси) или же 2) путем отбора пробы после контактирования. В этом последнем случае винилацетат при барботаже через 0.5 н. раствор щелочи омыляется количественно, что позволяет, таким образом, определить общее количество свободной и связанной кислоты.

Оба определения общего количества уксусной кислоты давали практически весьма близкие результаты. На основании этих анализов высчитывалось соотношение ацетилена и уксусной кислоты. Процент конверсии высчитывался из данных о количестве свободной уксусной кислоты после контактирования и общем содержании кислоты в газе. При этом в качестве поправки учитывалось также некоторое (весьма незначительное при данных концентрациях уксусной кислоты в парах) различие в измеряемом объеме ацетилена вследствие поглощения винилацетата раствором щелочи.

Следует отметить, что вычисленный процент конверсии не идентичен выходу винилацетата, так как конверсия показывает как количество уксусной кислоты, превратившейся в винилацетат, так и, возможно, подвергнувшейся разложению при прохождении над катализатором.

Согласно определениям, процент разложения уксусной кислоты при температуре 200° равен примерно 2. Таким образом, разница между выходом винилацетата и процентом конверсии уксусной кислоты невелика. Дальнейшее подтверждение незначительного разложения уксусной кислоты было получено при ведении реакции с последующей конденсацией продуктов реакции охлаждением. Полученный выход винилацетата составлял около 97% от теории.

Для выяснения влияния относительного количества катализатора на процент конверсии была проведена серия опытов при температуре 200°. В соответствии с количеством загруженного катализатора объемная скорость ацетилена менялась от 200 л ацетилена на 1 л катализатора в час до 800 л ацетилена на 1 л катализатора в час.

Соотношение ацетилена и уксусной кислоты поддерживалось равным около 9 : 1 (вес. ч.). Через час от начала реакции, после установления в приборе соответствующего режима, отбирались пробы для определения процента конверсии.



На основании данных анализов построена кривая (рис. 4). Из рис. 4 видно, что с увеличением количества катализатора процент конверсии увеличивается, достигая 99% при количестве катализатора 22—24 г.

Для изучения влияния температуры на процент конверсии температура в различных опытах варьировалась от 170 до 200°. После установления режима в приборе отбирались пробы для определения процента конверсии. Скорость подачи ацетилена поддерживалась во всех опытах 10 л/час, соотношение ацетилена и уксусной кислоты 9 : 1 (вес. ч.).

Результаты опытов приведены на рис. 5. Из рис. 5 видно, что с повышением температуры процент конверсии увеличивается. При температуре 200° конверсия практически полная.

Было установлено, что в процессе контактирования цинкацетат улетучивался. Так, например, исходный катализатор содержал 13% цинкацетата, отработанный — 2.7%. Причиной падения активности катализа-

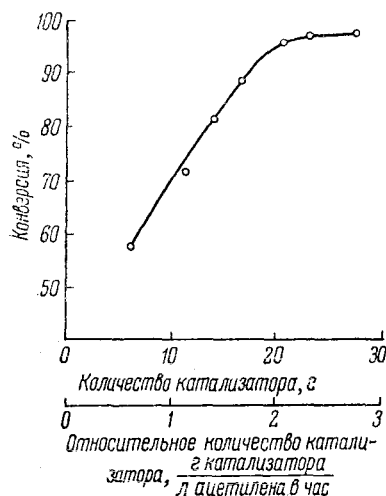


Рис. 4. Конверсия уксусной кислоты в зависимости от количества катализатора.

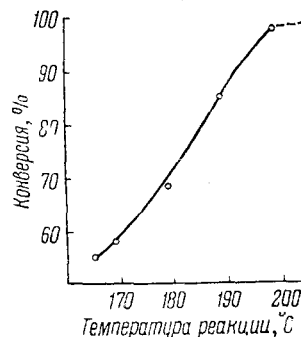


Рис. 5. Влияние температуры на процесс конверсии.

тора, кроме уменьшения количества цинкацетата, может являться также уменьшение поверхности угля при осаждении в его порах продуктов осмоления. С целью подтверждения этого предположения был исследован отработанный катализатор, для чего определялась адсорбционная способность угля (статическая активность по хлору), пропорциональная эффективной поверхности. Предварительно также определялась адсорбционная способность свежего катализатора. При этом оказалось, что во время длительной работы действительно происходит снижение активности носителя угля. Так, активность для угля марки АГ с диаметром зерен 3—4 мм равна ~50%, активность свежего катализатора ~33% и отработанного катализатора 6—7%.

В процессе контактирования можно представить себе следующие возможности направления побочных реакций.

1. Полимеризация ацетилена. При этом могут образоваться углеводороды типа купрена, тяжелые масла, ароматические углеводороды, олефины. Согласно имеющимся данным,\* в отсутствие катализаторов полиме-

\* Ш л е п ф е р, Б у р н е р, Сб. «Ацетилен и его применение», стр. 43 (1933).

ризация ацетиленов начинается уже при  $300^{\circ}$  и быстро идет при температуре  $450^{\circ}$ .

2. Распад ацетиленов. Самораспаду ацетиленов (в отсутствие катализаторов протекающему быстро при температуре  $500^{\circ}$ ) обычно предшествует стадия его полимеризации.

3. Полимеризация винилацетата с последующим разложением полимера.

4. Разложение уксусной кислоты и уксуснокислой соли. Наиболее легко в присутствии катализаторов идет кетонное разложение.

5. Образование ацетальдегида и продуктов его уплотнения.

Из всех возможных указанных побочных реакций отравление катализатора могут вызвать главным образом реакции, ведущие к образованию труднолетучих смолообразных продуктов (продуктов полимеризации ацетиленов, винилацетата, ацетальдегида). Такие реакции, как разложение цинкацетата, разложение уксусной кислоты, ведущие к образованию легколетучих продуктов, едва ли могут являться причиной снижения активности угля.

В целях выяснения роли отдельных компонентов реакционной смеси при отравлении катализатора изучалось их воздействие на уголь и катализатор при повышенной температуре. Для выяснения вопроса о влиянии влажности и примесей к неочищенному ацетилену изучалось влияние этих примесей применительно к парофазному способу синтеза.

Изучение влияния на катализатор различных компонентов газовой смеси (ацетилен, винилацетат, уксусная кислота, ацетальдегид), а также азота показало, что действие компонентов смеси на активированный уголь значительно слабее, чем на контактную массу. Ацетилен и смесь ацетиленов с винилацетатом оказывают весьма сильное действие на катализатор. Вредного влияния ацетальдегида на контактную массу не было замечено. Винилацетат в смеси с азотом практически почти не действует как на активированный уголь, так и на контактную массу. Азот, добавленный к газовой смеси, оказывает благоприятное действие на срок работы катализатора, но несколько снижает конверсию.

Для выяснения влияния примесей к ацетилену на начальную активность катализатора реакция проводилась с ацетиленом, полученным действием воды на технический карбид кальция. Этот ацетилен без последующей очистки поступал в осушительную систему с хлористым кальцием и затем через испаритель в зону контактирования. Для сравнения был проведен в аналогичных условиях опыт с тщательно очищенным ацетиленом. Применение неочищенного ацетиленов не оказало заметного влияния на начальный процент конверсии уксусной кислоты. Наличие сорбционно-активной поверхности в реакционной зоне может обуславливать сорбцию контактной массой обычных примесей к ацетилену и тем уменьшать до известного предела влияние их на реакцию. Поэтому возможно допустить, что при длительном контактировании неочищенный ацетилен может оказывать вредное действие на катализатор. Продолжительность жизни катализатора зависит от режима работы. Для изучения этого фактора в контактную трубку было загружено 27 г катализатора, приготовленного на угле АГ (диаметр 3—4 мм) с содержанием цинкацетата 8% и активностью по хлору 35.5%. Соотношение уксусной кислоты и ацетиленов поддерживалось равным 1 : 9 (вес. ч.). Объемная скорость ацетиленов соответствовала 204 л ацетиленов на 1 л катализатора в час. Температура реакции поддерживалась  $200^{\circ}$ . После заметного падения активности катализатора температура в средней зоне контакта была поднята до  $235^{\circ}$ .

Кривая 2 на рис. 6 соответствует температуре в середине слоя катализатора, кривая 1 — проценту конверсии.

Из рис. 6 видно, что через 120 час. после начала реакции конверсия была высокой (95%) и катализатор не являлся еще отработанным. Таким образом, была показана возможность регулирования активности катализатора и увеличения длительности его работы путем постепенного ступенчатого подъема температуры реакции. Следует отметить, что для восстановления активности катализатора в процессе работы не требуется столь резкого повышения температуры реакции.

Из приведенных данных можно заключить, что наиболее типичным катализатором для парофазного синтеза винилацетата является активированный уголь с нанесенным на него (путем пропитки водным раство-

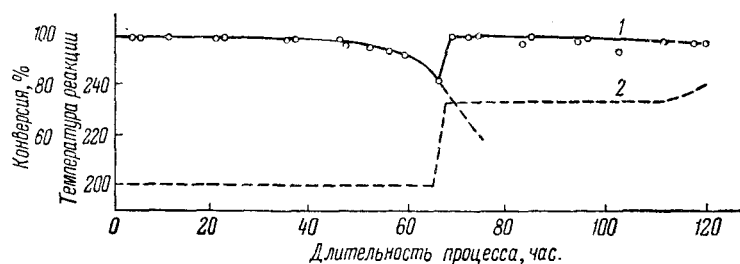


Рис. 6. Продолжительность жизни катализатора.

Объяснение см. в тексте.

ром и последующей сушки) уксуснокислым цинком. Следует при этом иметь в виду, что уксуснокислый цинк принадлежит к числу электролитов, которые в относительно малой степени адсорбируются активным углем. Поэтому при нанесении уксуснокислого цинка на уголь главную роль будет играть не процесс адсорбции, а заполнение объема пор угля раствором цинкацетата при пропитке. После высушивания угля соль останется в порах угля и осаждается на его поверхности. Активная поверхность катализатора будет определяться степенью механического заполнения части объема пор. При чрезмерном заполнении пор активность естественно снизится. В связи с этим для каждого активного угля необходимо опытным путем установить процент наносимой соли, с тем чтобы обеспечить максимальную активную поверхность катализатора.

Определенную роль в отношении каталитического воздействия играют не только процент нанесенного катализатора и активная поверхность, но и природа угля. Так, например, указывается на особые свойства битуминозного угля, содержащего 15—35% золы, с размером пор от 100 до 100000 Å, который активировался перегретым паром (Амер. п. 2586812). Катализатор, приготовленный на этом угле путем нанесения уксуснокислого цинка (около 30% по весу), сравнивался с катализаторами с таким же содержанием уксуснокислого цинка на лигните, кокосовом угле и древесном угле. Процент конверсии ацетилена в винилацетат в одинаковых условиях был соответственно 93, 41, 55 и 13%. Катализатор может быть использован в любой форме (пластин, порошка и т. д.).

Типичным углем, применяемым в качестве носителя катализатора (уксуснокислого цинка), является, например, уголь марки АГ\* (Δ — гра-

\* С. Ушаков, Е. Ростовский, И. Арбузова, ЖПХ, 20, 1113 (1947).

виметрический удельный вес;  $\delta$  — кажущийся удельный вес, определенный в приборе Тюлюкова; \*  $d$  — истинный удельный вес, определенный по методу Хонига); \*\*

|  |       |
|--|-------|
| Размер гранул . . . . .                                    | 1—2   |
| $\Delta$ , г/мл . . . . .                                  | 0.51  |
| $\delta$ , г/мл . . . . .                                  | 0.837 |
| $\frac{d^2}{\text{мл}}$ . . . . .                          | 1.88  |
| Пористость, % . . . . .                                    | 55.5  |
| Условная удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г . . . . . | 350   |

Удельная поверхность угля определена по сорбционной активности в отношении метиленовой сини.\*\*\*

Для синтеза винилацетата в паровой фазе были выведены уравнения скорости реакции,\*\*\*\* а также изучено влияние концентрации уксусной кислоты винилацетата и ацетилен и установлена зависимость константы скорости от поперечного сечения и протяженности слоя катализатора.

Предлагается также (Амер. п. 2547916) при использовании цинкового катализатора проводить реакцию в ряде ступеней, в которых средняя температура реакции постепенно увеличивается от ступени к ступени. Между этими ступенями газовый поток поступает в зоны, где подвергается промежуточному охлаждению.

При парофазном синтезе катализатор помещается в реактор, обычно выполняемый в виде трубчатки, обогреваемой тем или иным способом. Наряду с трубчаткой предложено также применение башни, в которую загружается распыленный катализатор, пропущенный через сито 60—100 меш [Яп. п. 2874 (1950)]. Предложено также применение вращающегося конвертора.\*\*\*\*\* Был испытан небольшой вращающийся конвертор с наружным электрическим обогревом, делающий 3 оборота в минуту. Объем катализатора составлял 25 л, молярное отношение ацетилен к уксусной кислоте 2.5 : 1.0, объемная скорость ацетилен 2500 л в час и выход 1—1.5 кг винилацетата на 1 л катализатора в час. Было установлено, что температура в массе катализатора распределена равномерно. Теплота реакции может быть легко отведена путем водяного охлаждения. Потеря катализатора мала. Контактное газовой смеси с катализатором почти полное. Загрузка и выгрузка катализатора легко осуществима. Вращающийся конвертор рекомендуется для производства небольшого масштаба.

Механизм реакции взаимодействия ацетилен с уксусной кислотой и другими кислотами как при жидкофазном, так и при парофазном процессе является единым. В первую стадию происходит образование комплекса ацетилен с катализатором, который затем разлагается кислотой с различной скоростью в зависимости от условий реакции (температура и др.). Образование комплекса ацетилен с ртутью предполагается и при ацидолизе винилацетата,\*\*\*\*\* при котором винилацетат диссоциирует на уксусную кислоту и образует ртутьацетиленовый комплекс, взаимодействующий в свою очередь с кислотами. Применение в качестве катализаторов

\* М. Д у б и н и н. Физико-химические основы сорбционной техники. II изд., ОНТИ, стр. 263 (1935).

\*\* H o n i g, Koll. Beichefte, 22, 345 (1926).

\*\*\* B e r l, H e r b e r t, Angew., 43, 904 (1930).

\*\*\*\* F u r u k a w a, Chem. High Polymers (Japan), 6, 116, 119 (1948).

\*\*\*\*\* F u r u k a w a и др., Chem. High Polymers (Japan), 7, 422, 428 (1950).

\*\*\*\*\* A d e l m a n, J. Org. Chem., 14, 1057 (1949).

солей ртути, цинка, кадмия и других вызывает различие в характере активации молекулы ацетилена: по  $\pi$ -связи или по  $\sigma$ -связи, что в свою очередь определяет развитие некоторых побочных процессов, например полимеризацию ацетилена во втором из этих случаев. Проявлением этой реакционной способности ацетилена и является образование металлических производных ацетилена путем замещения водорода в его молекуле. Взаимодействие полученных таким образом ацетиленидов с ацетиленом в соответствующих условиях (например, при парофазном процессе) приводит к образованию полимеров ацетилена, известных под названием купрена:

ацетиленид + ацетилен  $\rightarrow$  винилацетилен и дивинилацетилен  $\rightarrow$  купрен и другие полимеры ацетилена.

Образование купрена, являющегося представителем пространственных зернисто-пористых «кукурузных» полимеров ( $\omega$ -полимер\*), играет весьма

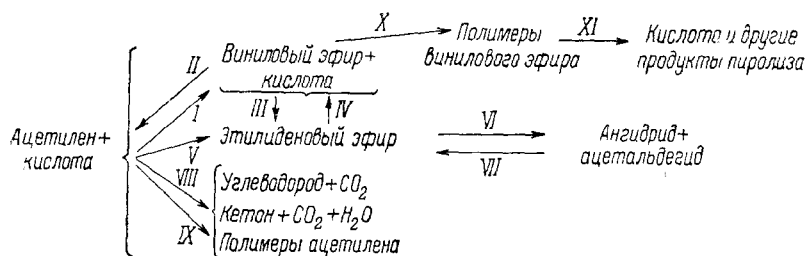


Рис. 7. Общая схема процессов взаимодействия ацетилена с кислотой.

Объяснение см. в тексте.

большую роль как фактор, обуславливающий старение катализатора при парофазном синтезе винилацетата.

Общая схема процессов, возможных при взаимодействии ацетилена с кислотой в широком температурном интервале, представлена на рис. 7.

В схеме приведены основные процессы (за исключением комплекса ацетилена с катализатором, образование которого в настоящее время не вызывает сомнений).\*\*

Те или иные направления в развитии реакции зависят от условий ее осуществления и в первую очередь от различия значений энергии активации и соответствующего температурного коэффициента. Реакции частично необратимы вследствие их консекутивности. Образование винилового эфира ускоряется с повышением температуры. Вместе с тем усиливаются реакции образования этилиденного эфира (реакции III, IV) и его распада (VI). Повышение активности катализатора также увеличивает скорость реакций I, III и V. При замедлении процесса усиливается реакция VIII. Взаимодействие ангидрида с ацетальдегидом происходит лишь при невысоких температурах. Суммарный эффект реакции определяется в первую очередь кинетикой термораспада (термостабильностью компонентов при температуре реакции).

Таким образом, приведенные выше данные показывают, что парофазный синтез винилацетата, осуществляемый в присутствии ацетата цинка,

\* H o u w i n k. Chemie und Technologie der Kunststoffe, Bd. I. Leipzig, стр. 208 (1954).

\*\* Е. Ростовский, А. Барина, А. Волкова, Изв. АН СССР. ОХН, № 11, 1379 (1957).

нанесенного на активированный уголь, при значительном избытке ацетилен (против стехиометрических отношений) характеризуется весьма высокими выходами по израсходованной уксусной кислоте и ацетилену и высокой конверсией уксусной кислоты. Однако применение избытка ацетилена снижает производительность контактного аппарата и затрудняет выделение винилацетата из контактированной смеси. Флид и Чирикова \* провели исследование в целях выяснения практической возможности осуществления газофазного синтеза винилацетата при стехиометрических соотношениях уксусной кислоты и ацетилена. При этом авторы исходили из развитых ими ранее представлений о наличии в сфере реакции смеси мономера и димера уксусной кислоты,\*\* равновесное соотношение которых определяется температурой и разбавлением ацетиленом. Большой (8—15-кратный) избыток ацетилена способствует практически полной диссоциации димера уксусной кислоты при температуре 170—180° и обеспечивает течение реакции в сторону образования винилацетата. При стехиометрических соотношениях уксусной кислоты и ацетилена для обеспечения распада димера уксусной кислоты необходимо вести реакцию при более высокой температуре (260—290°), при которой необходимо применение другого катализатора, так как катализатор на активированном угле быстро дезактивируется. Авторы нашли, что из большого числа испытанных ими катализаторов лучшие результаты дают образцы, приготовленные на основе активированной окиси алюминия и окиси цинка. Приготовление катализатора производилось пропиткой нагретых до 400—450° гранул ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  марки А-2) водным раствором хлористого аммония, содержащим растворенную окись цинка. После просушки и прокали в муфеле при 400—450° в течение 1.5—2 час. до полного удаления  $\text{NH}_4\text{Cl}$  гранулы  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  пропитывались водным раствором  $\text{NaOH}$ , прокаливались и пропитывались уксусной кислотой. При применении такого катализатора максимальный выход по пропущенной и прореагировавшей уксусной кислоте обеспечивается при 270° соответственно 45 и 92%. Соотношение  $\text{C}_2\text{H}_2 : \text{CH}_3\text{COOH}$  колебалось в пределах от 1 : 1 до 1 : 2. Повышение молярного отношения уксусной кислоты до 1.5—2.0 снижает производительность контакта, но обеспечивает большую избирательность процесса и большее сохранение активности со временем. Так, при соотношении компонентов 1 : 1, активность катализатора, равная 45 и 92% (выход винилацетата на пропущенную и прореагировавшую кислоту), через 80 час. снизилась до 9.4 и 58.2%; а при содержании компонентов 1 : 2 составляла через 80 час. 29.1 и 97.4%. Производительность контактного аппарата (с 1 л катализатора) в 6—7 раз превышает таковую при процессе с избытком ацетилена в газовой смеси, и выделение винилацетата достигается при температуре 6—7°, однако по сравнению с последним процессом при этом значительно уменьшается степень конверсии уксусной кислоты (~30%).

#### Производство винилацетата по жидкофазному процессу

Схема производства винилацетата по жидкофазному процессу с применением повышенного давления изображена на рис. 8.

Основным аппаратом является автоклав (1), футерованный стеклом. Автоклав снабжен термометром (4), манометром (5), загрузочным люком (6),

\* Р. Флид, А. Чирикова, ЖПХ, 32, 660 (1959).

\*\* Р. Флид, А. Чирикова, ЖОХ, 27, 5 (1957).

мешалкой (3), рубашкой для охлаждения и обогрева (2), отводной трубой (8), спускным краном (7) и трубопроводами (9, 16).

В автоклав загружается 600 ч. уксусной кислоты, 30 ч. сернокислой ртути и 100 ч. сернокислой окиси железа. После загрузки реакционная смесь охлаждается путем пропускания в рубашку охлаждающего раствора, автоклав продувается азотом и при работе мешалки нагнетается ацетиленом. Температура поддерживается около  $10^{\circ}$ . В течение 5—6 час. поглощается 142 ч. ацетилена, после чего к реакционной смеси добавляется 50 ч. безводного уксуснокислого натрия (для нейтрализации серной кис-

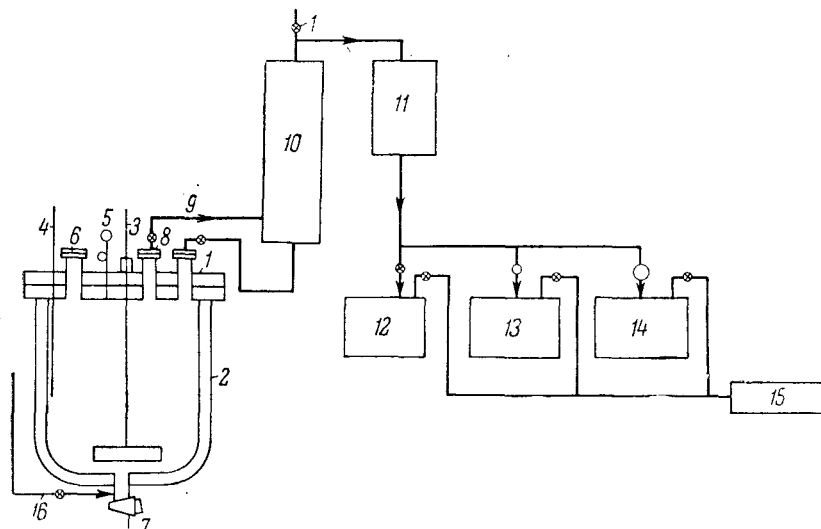


Рис. 8. Схема жидкофазного процесса получения винилацетата с применением повышенного давления.

Объяснение см. в тексте.

лоты), избыток ацетилена удаляется и смесь подвергается разгонке в вакууме [при помощи вакуум-насоса (15)]. Пары проходят через медную колонку для фракционирования (10) в алюминиевый холодильник (11) и конденсируются. В приемниках (12—14) отбираются фракции, соответствующие винилацетату, уксусной кислоте и этилидендиацетату. Оставшийся в автоклаве сернокислый натрий и ртутные соли удаляются при промывке автоклава, и ртуть подвергается регенерации.

В результате получается 100 ч. винилацетата, около 5 ч. этилидендиацетата и рекупируется 360 ч. уксусной кислоты. Выход винилацетата на прореагировавшую уксусную кислоту составляет около 42 вес. %.

Технологическая схема и процесс получения винилацетата в жидкой фазе при обычном давлении \* и применении  $\text{AcOH}-\text{SO}_3$  в качестве катализатора описывают Моррисон и Шоу. Вся производственная схема (рис. 9) разделяется на четыре системы:

- 1) приготовление и циркуляция катализатора;
- 2) получение и выделение винилацетата;
- 3) получение и выделение этилидендиацетата;
- 4) восстановление и рекуперация ртути.

\* Morrison, Shaw, Trans. Electrochem. Soc., 63, 425 (1933).

Первая система состоит из устройства для изготовления катализатора, реакционного котла и оборудования для циркуляции ацетилена. Вторая система включает устройство для непрерывной разгонки реакционной массы, которое дает возможность отделить уксусную кислоту, возвращаемую в реакционный котел, и сырой винилацетат. Сырой винилацетат разгоняется с отбором ацетальдегидной фракции, средних фракций, кото-

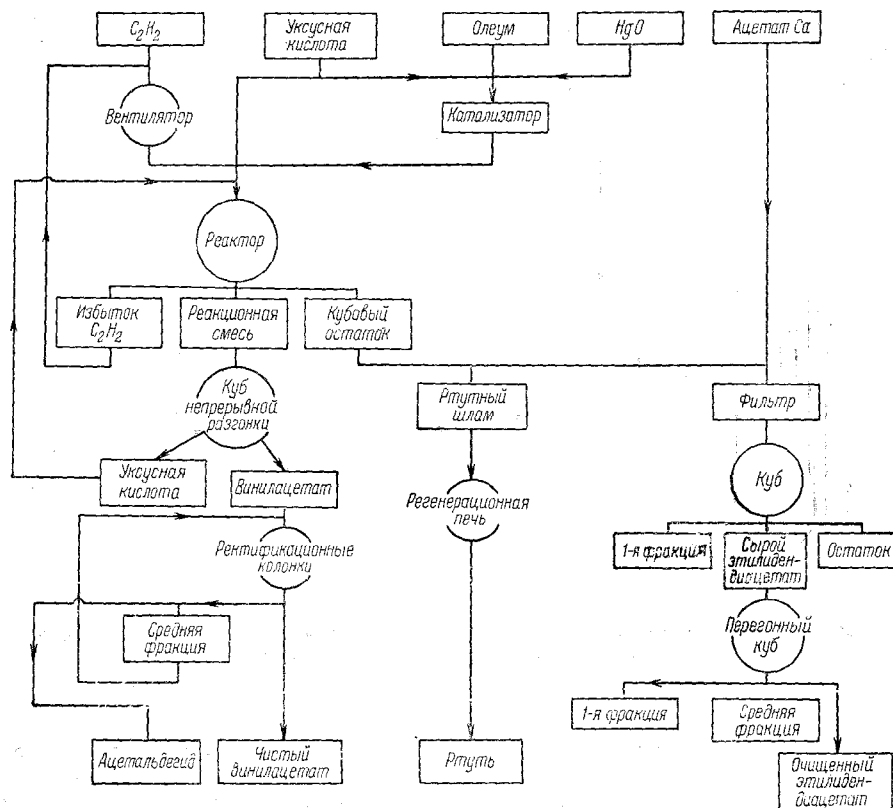


Рис. 9. Схема жидкофазного процесса получения винилацетата при обычном давлении.

рые возвращаются для повторной дистилляции, и чистого винилацетата. Кубовый остаток, состоящий главным образом из уксусной кислоты, также возвращается в реакционный котел. Система для выделения этилидендиацетата состоит из куба, в который поступает остаточная жидкость из реакционного котла после отделения ртутного шлама. В этот куб добавляется ацетат натрия для связывания свободной серной кислоты. Куб снабжен мешалкой и соединен с вакуумной системой. Путем вакуумной разгонки жидкость из куба разделяется на первую (уксуснокислотную) фракцию, которая возвращается в систему непрерывной разгонки реакционной смеси, сырой этилидендиацетат и сухой остаток. Сырой этилидендиацетат подвергается фракционной разгонке под вакуумом, которая дает этилидендиацетат требуемой степени чистоты. В случае надобности система может быть модифицирована таким образом, что сырой этилидендиацетат подвергается гидролизу и уксусная кислота возвращается в ре-



акционный котел. Система для рекуперации ртути включает ретортную печь для перегонки ртути из шлама.

Позднее были сообщены\* некоторые дополнительные данные об этом производстве. Указывалось, что ацетилен, получаемый в генераторах из карбида кальция, подается по трубам к одной из двух газоочистительных башен, где удаляются вредные примеси. Затем очищенный ацетилен вдувается в дно большого реактора, содержащего горячую уксусную кислоту и ртутный катализатор. Часть ацетилена реагирует с образованием винилацетата, некоторое количество реагирует с присутствующей в сфере реакции влагой с образованием ацетальдегида. Не вошедший

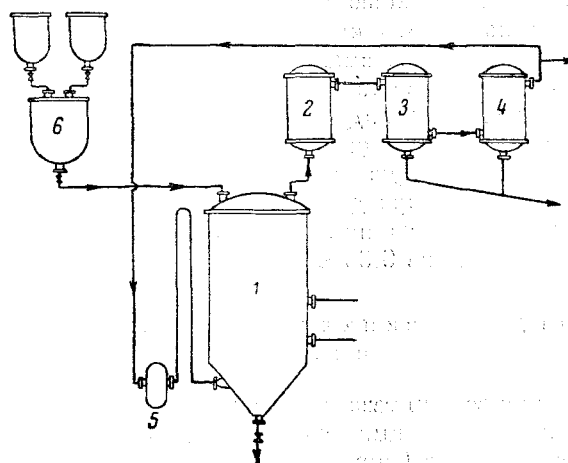


Рис. 10. Аппаратурная схема жидкофазного процесса производства винилацетата.

Объяснение см. в тексте.

в реакцию ацетилен вместе с парами ацетальдегида, винилацетата и уксусной кислоты последовательно пропускается через три конденсатора. Конденсат, состоящий из сырого винилацетата с примесью ацетальдегида и уксусной кислоты, подается в систему из трех непрерывно действующих дистилляторов, в которых производится отделение чистого винилацетата от ацетальдегида и уксусной кислоты. Кубовый остаток в реакторе, содержащий побочные продукты реакции (этилендиацетат) и отработанный катализатор, подвергается специальной обработке, для чего 2 раза в день часть жидкости из котла спускается. Ртутный шлам отделяется на центрифуге и подвергается очистке. Жидкая часть кубового остатка разделяется путем отгонки на уксусную кислоту, возвращаемую в реактор, и остаток, содержащий смолы и другие побочные продукты.

Аппаратурная схема жидкофазного процесса синтеза винилацетата представлена на рис. 10.\*\*

Ацетилен вводится быстрым потоком воздуходувкой (5) в реактор (1), содержащий уксусную кислоту, уксусный ангидрид и катализатор (мелкодисперсный сульфат или фосфат ртути), загружаемый из мерника (6). Образовавшийся винилацетат (температура реакционной смеси 75—80°) с избытком ацетилена поступает в обратный холодильник (2), в котором

\* Müller, Can. Chem. a. Proc. Ind., 29, 395 (1945).

\*\* Н о о п, Chem. a. Ind., № 53, 1748 (1955).

поддерживается температура 72—74°. Последующие холодильники, охлаждаемые водой (3) и соевым раствором (4), предназначены для конденсации паров винилацетата (содержащего ацетальдегид) и уксусной кислоты. Избыток ацетилена возвращается в систему. Чистый винилацетат выделяется из сырого фракционной перегонкой в медных колонках непрерывного действия. Выход чистого винилацетата (99.9%) составляет 75% от теории, считая на уксусную кислоту, и 80%, считая на ацетилен. На 120 ч. винилацетата расходуется 1 ч. окиси ртути. Этилидендиацетат превращается в винилацетат или уксусный ангидрид и альдегид нагреванием с фосфорной кислотой (0.4%), серным ангидридом или путем пропускания его паров над окисью алюминия при 220°.

Аппаратура выполняется из кислотоупорной стали. Для реактора также может быть применен эмалированный чугун или сталь.

Производство винилацетата по жидкофазному методу до последнего времени применялось в Канаде, США (Shawinigan Chem. Ltd, Niacet Chem. Co) и на заводах Франции и Италии. Жидкофазный процесс Shawinigan использует уксусную кислоту чистотой 99.9% и ацетилен — 99.97%. Содержание фосфора допускается не больше 0.05%. В уксусной кислоте допускается содержание муравьиной кислоты не больше 0.3% и ацетальдегида не больше 0.03%.

#### Производство винилацетата по парофазному процессу \*

Парофазный процесс синтеза винилацетата был разработан в промышленном масштабе несколькими годами позднее жидкофазного. Впервые он был осуществлен Consortium für electrochemische Industrie в Мюнхене, после первой мировой войны. Для получения винилацетата избыток ацетилена и пары уксусной кислоты пропускались при температуре 210—250° над ацетатом цинка, применяемом в качестве катализатора, нанесенном на активированный уголь. Превращение уксусной кислоты при этом составляло 15—20%. Катализатор, над которым циркулировала смесь ацетилена и паров уксусной кислоты, помещался в шахтной печи.

Образовавшийся винилацетат конденсировался вместе с избытком уксусной кислоты и выделялся фракционной перегонкой. Непрореагировавшие ацетилен и уксусная кислота возвращались в цикл. Однако шахтные печи имели ряд недостатков, главным образом в отношении плохой регулировки температуры в печах, что приводило к спеканию катализатора и разложению ацетилена. Другой недостаток заключался в низкой активности катализатора. В 1929 г. был введен в эксплуатацию завод в Бургаузене (D-r Wacker, G. m. v. H. Burghausen), и его производство впоследствии было расширено до 200 т в месяц. Вместо шахтных печей были применены трубчатые реакторы, в которых тепло реакции удалялось путем циркуляции жидкости, например изофорона.

Ацетилен, употреблявшийся для получения винилацетата, промывался сначала в башне водой, насыщенной хлором, и затем во второй башне 3%-м раствором едкого натра. После прохождения через карбидные сушилки для удаления влаги ацетилен поступал в очистители, загруженные сухой очистительной массой, состоящей из кизельгура, пропитанного хромовой кислотой, и отсюда (рис. 11) через воздухоудвку (10) в испаритель

\* P l a t z e r, Mod. Plast., 28, 113, 167 (1950); H o o n, Chem. a. Ind., № 53, 1748 (1955).

уксусной кислоты (7), в котором поддерживалась температура 120°. Ацетилен при температуре 90°, насыщенный уксусной кислотой, нагревался последовательно в подогревателе (2) до 120—140°, в теплообменнике (3) до 165—190° и, наконец, в электрическом обогревателе (4) до 170—220°. В ловушке для купрена (5), загруженной использованным катализатором и расположенной перед контактной печью, газ освобождался от продуктов конденсации ацетилена. Смесь ацетилен—уксусная кислота входила в контактную печь (6) и проходила через катализатор, состоящий из активированного угля с нанесенным на него ацетатом цинка (20% Zn), который

Рис. 11. Аппаратурная схема производства винилацетата по парафазией схем (Бургхаузен).

Объяснение см. в тексте.

помещался в 785 трубках 3.5 м высоты и 50 мм диаметром. Печь емкостью 5.5 м<sup>3</sup> содержит 2100 кг катализатора.

Превращение уксусной кислоты достигает 30—40%. Охлаждение осуществляется изопропаном (с температурой кипения 213—214°), который входит в печь при температуре на 4° ниже температуры печи и оставляет ее при температуре печи.

Начальная температура реакции 175° и конечная около 220°.

Контактированная газовая смесь проходила из контактной печи (6) через теплообменник (3) и преднагреватель (2) к первому холодильнику (7а), который оставляла при температуре 45—50°, и ко второму холодильнику (7б), который оставляла при температуре 15°. В последующем холодильнике (8) газ охлаждался до 12° и рециклировался через ловушку (9), в которой промывался уксусной кислотой. Конденсат из второго холодильника, из газового холодильника (8) и ловушки проходил к верхней части колонки (11). Ацетальдегид и ацетилен отгонялись, и остаток, состоящий из 40% винилацетата, 0.6% ацетальдегида и 59.2% уксусной кислоты, перегонялся последовательно в трех колонках Рашига.

Первая дает сырой винилацетат, содержащий ацетальдегид; во второй колонке альдегид и другие примеси отделяются; в верхней части третьей

колонки получается чистый винилацетат (температура кипения  $71^{\circ}$  при 730 мм). Остаток из третьей колонки, состоящий из уксусной кислоты, винилацетата и альдегида, содержащий загрязнения, и из второй колонки перегонялся периодически на двух других колонках. Для предотвращения образования полимера во время перегонки добавлялся раствор гидрохинона. За 1 час на 1 л катализатора получалось около 50 г винилацетата. Выход винилацетата составлял по ацетилену  $\sim 92\%$  и по уксусной кислоте 96—98%.

В 1937 г. было организовано производство в Хехсте (I. G. Farbenindustrie). Вместо шахтных печей были применены контактные реакторы с внутренним охлаждением (реакторы Фишер—Тропша; рис. 12).

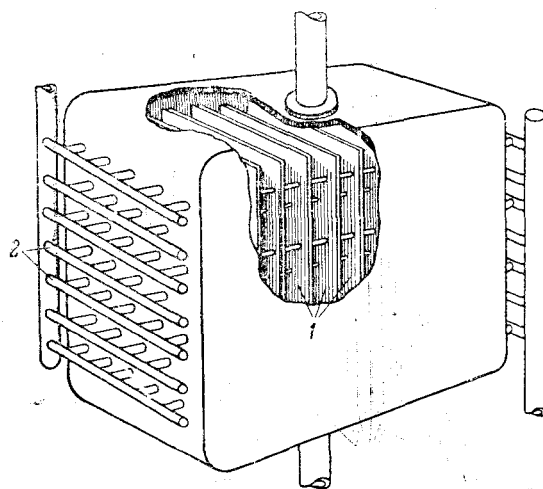


Рис. 12. Реактор Фишер—Тропша.

Катализатор помещался между тонкими стальными пластинами (1), которые были расположены на расстоянии около 23 мм друг от друга. Пластины связывались горизонтальными трубками (2) (625 трубок 5 см диаметром в реакторе емкостью  $14 \text{ м}^3$ ), по которым пропусклась вода под давлением, что давало возможность точно соблюдать желаемую температуру реакции, контролируруемую давлением. Каждый реактор длиной 5 м, высотой 2.5 м и шириной 1.5 м имел емкость около  $14 \text{ м}^3$  и вмещал 7 т катализатора.

Катализатор состоял из активированного угля с диаметром зерна 3 мм, который пропитывался раствором цинкацетата. Сухой катализатор содержал 15 ч. металлического цинка на 100 ч. активированного угля. Для уменьшения образования купрена активированный уголь должен содержать минимальное количество меди. Наиболее экономичным оказался режим, при котором имеет место превращение 60—70% уксусной кислоты, что достигается значительно меньшей скоростью прохождения газовой смеси над катализатором, чем на заводе в Бургхаузене. В техническом процессе, применяемом на заводе в Хехсте, исходными продуктами служат уксусная кислота и ацетилен, очищенный хромовой смесью, вместе с обратным ацетиленом.

Уксусная кислота подается (рис. 13) в парообразном состоянии из испарителя (1), нагретого до  $120^{\circ}$ , и смешивается с ацетиленом (около 15% по объему). Затем газовая смесь проходит через теплообменник (2), где она нагревается до  $100\text{--}120^{\circ}$  газом, проходящим из контактных печей. В паровом подогревателе (3) высокого давления смесь ацетилена и уксусной кислоты нагревается до  $170^{\circ}$  и поступает отсюда к контактным печам (4). Со свежим катализатором температура реакции поддерживается  $160\text{--}170^{\circ}$ . По мере старения катализатора температура постепенно увеличивается до  $205\text{--}210^{\circ}$ . Циркуляция газа осуществляется воздуходувкой (12). Из контактных печей (4) контактированная газовая смесь про-

ходит через теплообменник (2) и циклон (5) к трем охлаждающим агрегатам, состоящим из водяного холодильника (6), в котором вода поддерживается при температуре  $40^{\circ}$ , водяного холодильника (7) с температурой воды  $10^{\circ}$  и, наконец, холодильника с соевым раствором (8) с температурой  $0^{\circ}$ . Соединенные конденсаты вместе с конденсатом из ловушки (9) состоят из 60—70% винилацетата и около 30—40% уксусной кислоты, остатков альдегида и ацетилена. Конденсат проводится к отпарной колонке (10), где он освобождается от ацетальдегида и ацетилена. Ацетальдегид

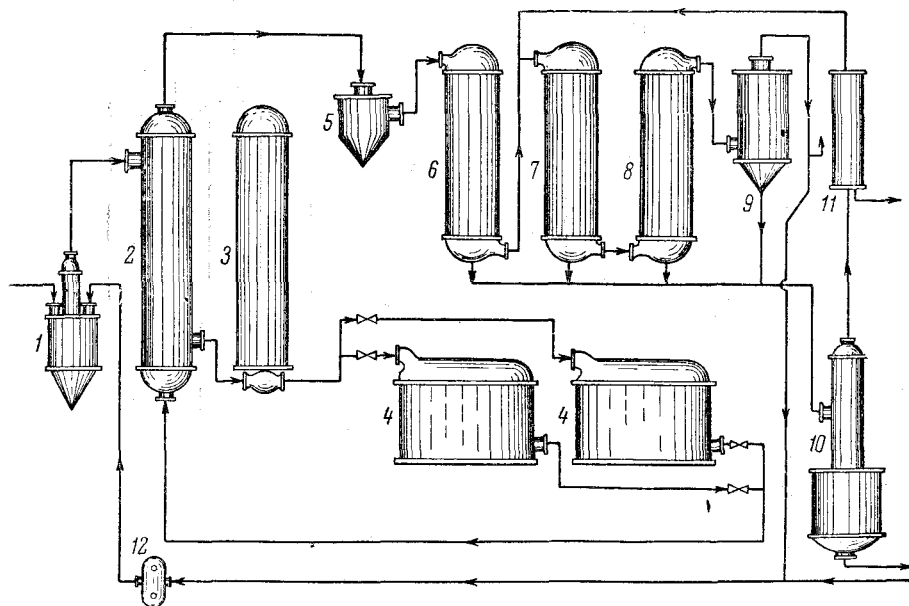


Рис. 13. Аппаратурная схема производства винилацетата по парафазной схеме (Хехст).

Объяснение см. в тексте.

удаляется промывкой водой в промывателе (11), а ацетилен возвращается в реакцию. Сырая смесь винилацетата и уксусной кислоты из отпарной колонки проходит к следующей перегонной колонке. На насадочной колонке непрерывного действия чистый винилацетат отгоняется. Уксусная кислота перегоняется в колонке с кольцами Рашига. Образование полимера во время перегонки предотвращается добавлением стабилизаторов к сырому винилацетату. Чистый винилацетат с температурой кипения  $73^{\circ}$  перегоняется в интервале меньше одного градуса и как технический продукт является исключительно чистым (99.98% винилацетата и только 0.02% ацетальдегида). Его чистота контролируется с помощью спектра поглощения. Чистый винилацетат хранится без добавления стабилизаторов в алюминиевых цистернах под азотом. В отсутствие инициаторов полимеризации чистый винилацетат не полимеризуется так легко, как можно было бы ожидать, и его можно перевозить нестабилизированным в цистернах по железной дороге.

Выход винилацетата составляет 92—95% от теории, считая на ацетилен, и 96—99%, считая на уксусную кислоту. Продолжительность жизни катализатора составляет 2000—3000 час.

Холодильники, ловушки и дистилляционные устройства изготовлялись из стали V4A, а все другие аппараты из обычной стали. Алюминий оказался менее устойчивым, чем кислотоупорная сталь.

В США фирма Dupont Co получает винилацетат по парофазному методу, применяя в качестве катализатора бромистый цинк.\*

Упрощенная схема производства винилацетата по парофазному методу описывается Баргом\*\* (рис. 14).

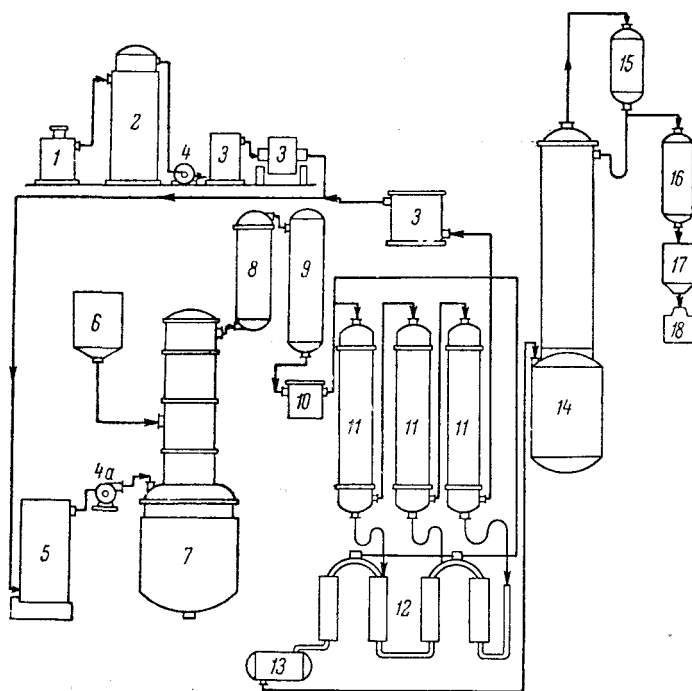


Рис. 14. Схема производства винилацетата по парофазному методу.

Объяснение см. в тексте.

Ацетилен из генератора (1) поступает в газгольдер (2), из которого его для очистки и просушки пропускают с помощью вакуум-насоса (4) в ряд колонок (3). Одна из них наполнена пемзой, пропитанной хромовой смесью, и служит для окисления содержащихся в ацетилене примесей; другая наполнена щелочным поглотителем, улавливающим окисленные примеси; третья, наполненная хлористым кальцием и фосфорным ангидридом, служит для осушки очищенного ацетилена. Очищенный и высушенный ацетилен собирается в промежуточный бак (5), из которого насосом (4a) подается в насытитель (7). Последний состоит из котла и колонки с насадкой. Проходя колонку, ацетилен движется навстречу уксусной кислоте, которая, поступающая из мерника (6), непрерывно орошает насадку колонки. Соотношение ацетилена и уксусной кислоты в парогазовой смеси

\* Platzer, Mod. Plast., 28, 113, 167 (1950).

\*\* Э. Барг. Технология синтетических пластических масс. Госхимиздат. Л., стр. 275 (1954).

определяется упругостью пара уксусной кислоты при данной температуре. Пары ацетиленовая, насыщенные уксусной кислотой, направляются в трубчатый подогреватель (8), заполненный фарфоровой насадкой и обогреваемый маслом, после чего подогретая до необходимой температуры (обычно 170—180°) парогазовая смесь поступает в конвертор (реактор) (9), состоящий, так же как и подогреватель, из ряда параллельно расположенных трубок, укрепленных в трубных досках и заключенных в общий кожух. Трубки заполняются катализатором. Для обогрева в пространстве между трубками циркулирует подогретое масло, температура которого может регулироваться подачей в систему холодного масла.

Контроль за температурой осуществляется с помощью термонара, расположенных в нескольких местах по длине трубки реактора. Конвертированные газы проходят ловушку (10) и трехступенчатый холодильник (11), в котором ацетилен в значительной степени освобождается от паров винилацетата. Из холодильников винилацетат пропускается через ряд трубок подогревателей (12), в которых происходит выделение растворенного в холодном винилацетате ацетилена, и направляется в сборник сырого винилацетата (13). Ацетилен, выходящий из холодильников и из подогревателей винилацетата, возвращается через осушитель (3) обратно в систему.

Для получения чистого винилацетата сырой продукт подвергается ректификации в аппарате, состоящем из куба с колонкой (14), дефлегматора (15), холодильника (16) и приемника чистого эфира (17), откуда винилацетат загружается в тару (18). Обычно синтез винилацетата осуществляется при небольшом избыточном давлении, определяемом сопротивлением системы. Поскольку образование винилацетата протекает с уменьшением объема исходных компонентов, повышение давления увеличивает конверсию. Применение ступенчатого повышения давления, так же как и ступенчатого повышения температуры во время процесса, позволяет продлить продолжительность жизни катализатора.

Выделение винилацетата из контактированной парогазовой смеси может быть осуществлено также путем вымывания растворителями. Для этого парогазовая смесь пропускается через систему орошаемых растворителем насадочных колонок, в которых газовый поток направляется снизу вверх, навстречу стекающему вниз растворителю. Жидкий поглотитель при данном содержании винилацетата в газовой фазе должен обеспечить наибольшую равновесную концентрацию винилацетата в жидкости. Последнее может быть достигнуто подбором растворителя с небольшим молекулярным весом или дающего отрицательное отступление от закона Рауля для растворов винилацетата. Ряд растворителей был исследован в качестве поглотителя для винилацетата.\* Определение содержания винилацетата в растворителе велось либо по коэффициенту омыления, либо по бромному числу (в зависимости от природы растворителя). Насыщение растворителя осуществлялось при температуре 0° и соотношении между винилацетатом и ацетиленом 1 : 23. Были испытаны уксусная кислота, метиловый спирт, ксилол, триацетин, керосин, трикрезилфосфат, вазелиновое масло, трансформаторное масло. Наилучшими поглотителями оказались уксусная кислота и ксилол. При указанном соотношении винилацетата и ацетилена равновесная концентрация составила для уксусной кислоты 23% и для ксилола 18.6%.

Обычная перегонка винилацетата, предпринимаемая для его очистки, осложняется образованием полимеров при нагревании винилацетата

\* И. Зейдлер и др., Пром. орг. хим., 6, № 12, 670 (1934).

в кубе. Поэтому чтобы избежать полимеризации, предлагается небольшие порции винилацетата, подлежащего перегонке, последовательно приводить в соприкосновение с теплоносителем при температуре и давлении, вызывающих немедленное испарение (Амер. п. 2336493). Практически при достаточно большом объеме производства применяется непрерывная перегонка (иногда под вакуумом) при подаче сырого винилацетата в определенное место ректификационной колонны.

Материалом для изготовления аппаратуры является алюминий высокой чистоты (не содержащий железа), кислотоупорная сталь (типа V4A) и (для аппаратов, не соприкасающихся с жидкой уксусной кислотой) мягкая сталь. Применяется также стеклянная футеровка и эмалирование.

Парофазный метод синтеза имеет существенные преимущества перед жидкофазным. При парофазном методе применяются более дешевые и неядовитые катализаторы, имеющие больший срок службы, чем при жидкофазном методе. По самой сущности процесса он является непрерывным и допускает легкое получение любого соотношения компонентов в парогазовой смеси, что дает возможность регулировать процесс, создавать практически любой избыток ацетилена и работать с выбранным процентом конверсии, который определяется как техническими, так и экономическими соображениями (практически применяемые соотношения уксусной кислоты и ацетилена лежат в пределах от 1 : 2 до 1 : 10). Применение парофазного метода, однако, требует использования более высоких температур и осуществления ряда дополнительных мер пожарной и взрывобезопасности. В период второй мировой войны и после нее ряд новых производств винилацетата в США, Японии, Англии и других странах был организован по парофазному методу. Сообщалось, например, о пуске в конце 1954 г. нового завода в Англии, производящего винилацетат по парофазному методу. Сырой винилацетат очищается перегонкой в колонке высотой 27 м. Непрореагировавшие уксусная кислота и ацетилен возвращаются в циркуляционную систему. Аппаратура изготовлена из кислотоупорной стали. Мономер, поступающий в продажу, стабилизируется гидрохиноном или солями меди. Детали процесса (катализатор, температура реакции и др.) держатся в строгом секрете.

**Хранение и транспорт винилацетата.** Транспортируется винилацетат в алюминиевых, стальных или железных (иногда футерованных соответствующим материалом) цистернах. Лучшим материалом является кислотоупорная сталь. Перед заполнением винилацетатом цистерны должны быть тщательно очищены от минерального масла и других загрязнений. Бочки перед употреблением должны быть сполоснуты этилацетатом. Вследствие низкой растворимости воды в винилацетате применение последнего для ополаскивания бочек малоэффективно. В новую железнодорожную цистерну при первой заливке винилацетата должен быть добавлен сильный стабилизатор. В Европе, как уже указывалось, винилацетат часто транспортируется без добавления ингибитора, однако нестабилизированный винилацетат нежелательно хранить более 24 час. Нестабилизованный винилацетат, предназначенный для полимеризации, не должен соприкасаться с медью или латунью. В США торговый винилацетат обычно стабилизируют гидрохиноном и дифениламином (0.02% гидрохинона и 0.03% дифениламина). Применяется также стабилизация одним гидрохиноном. Такой винилацетат пригоден для прямой полимеризации в отсутствие кислорода. Применяется также и один дифениламин (Амер. п. 2352263) в количестве 0.01—0.02%. Для усиления действия к нему добавляют 0.01% резината или ацетата меди. Стабилизированный



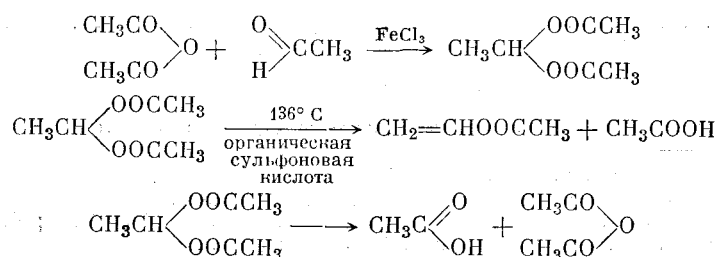
таким образом мономер может храниться более 2 лет без изменения качества и полимеризации. Один резинат меди также является обычным стабилизатором, введение 0.05—0.02% которого является вполне достаточным. Резинат меди окрашивает винилацетат в синевато-зеленый цвет, и исчезновение этой окраски указывает на то, что медь осела из раствора и ее стабилизирующее действие прекратилось. При наличии влаги и соответствующем pH может образоваться ацетиленид меди, служащий помехой в дальнейших производственных процессах. Поэтому вместо резината меди часто применяют резинаты магния, алюминия, цинка или кобальта. Ингибирующее воздействие оказывают также аммонийные соли органических кислот (муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной, бензойной, молочной, лимонной, фталевой и др.). Хорошо стабилизирует винилацетат, например, добавка 0.01—0.3% безводного уксуснокислого аммония (Амер. п. 2343950, Брит. п. 567464). Аммонийные соли в обычных условиях стабильны и не вносят загрязнений, мешающих в производстве. Рекомендуются также уксуснокислый триэтилбензиламмоний (Амер. п. 2351658; Брит. п. 567879), тиодифениламин (Амер. п. 2398820), фенилацетилен (Амер. п. 2241770), медь (Амер. п. 2182528), сера (Амер. п. 1768434) и др. Сера нелетуча и может быть применена, когда винилацетат подвергается действию солнечного света, однако она корродирует медную аппаратуру и может вызвать засорение перегонной системы.

Очищенный винилацетат легко реагирует с кислородом, образуя ацетальдегид и свободную кислоту. Перед полимеризацией винилацетат должен быть освобожден от ингибиторов, что обычно осуществляется путем дистилляции (в аппаратах из кислотоупорной стали или футерованных стеклом). Если в качестве стабилизатора используется только резинат меди, перегонка затруднена, то его полностью можно удалить промывкой 1%-м раствором безводного уксуснокислого натрия или соды. Предлагается также (Австр. п. 150542) удалять аминные ингибиторы, пропуская очищенный мономер через нерастворимую катионообменную смолу.

#### ПРОИЗВОДСТВО ВИНИЛАЦЕТАТА БЕЗ ПРИМЕНЕНИЯ АЦЕТИЛЕНА

В последнее время в США на одном заводе (Celanese Corp. of America) получение винилацетата осуществляется без использования ацетилена (Амер. п. 2425389). Исходным процессом является термоокисление бутана с получением смеси уксусной кислоты, ацетона и других соединений.

Из ацетальдегида и уксусного ангидрида, полученного из уксусной кислоты, получается этилидендиацетат, при расщеплении которого в присутствии бензол- или толуолсульфоновой кислоты и ангидрида в качестве разбавителя (в пятикратном размере) получается смесь, состоящая из 40% винилацетата, 28% уксусной кислоты, 20% ангидрида, 4% этилидендиацетата и 8% ацетальдегида:



Степень конверсии достигает 50% при количестве катализатора до 30%.

Для обработки получаемой при этом сырой смеси требуется по крайней мере четыре колонки: первая — для отделения ацетальдегида, вторая — для отделения винилацетата, третья — для отделения уксусной кислоты и четвертая — для отделения уксусного ангидрида. Из четвертой колонки около 10% непрореагировавшего этилидендиацетата вновь возвращается в систему.\*

### СВОЙСТВА ВИНЛАЦЕТАТА

Винилацетат представляет собой бесцветную подвижную жидкость, имеющую характерный «сладковатый» запах. Чистый мономер, не содержащий инициатора, имеет при комнатной температуре незначительную тенденцию к полимеризации. При пониженной температуре чистый винилацетат без стабилизатора может храниться длительное время.

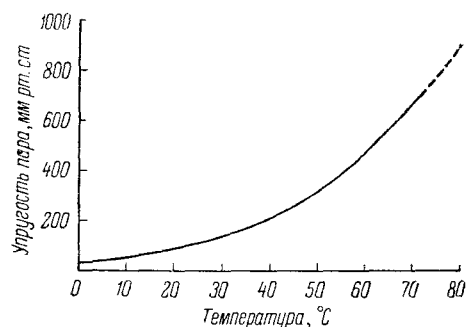


Рис. 15. Зависимость упругости пара винилацетата от температуры.

### Физические свойства винилацетата

Физические свойства винилацетата приведены в табл. 8 и 9 и на рис. 15.

Винилацетат не растворим в алифатических углеводородах. Смешивается со спиртами и эфирами.

Для теплоты реакции образования винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты приводятся и другие данные.\*\*

Таблица 8

Общие физические свойства винилацетата \*\*\*

|   |                 |  |           |
|---|-----------------|--|-----------|
| Молекулярный вес . . . . .                      | 86.05           | Теплота горения, ккал./моль . . . . .                  | 493       |
| Температура кипения при 760 мм . . . . .        | 72.5° (73°)     | Скрытая теплота испарения, ккал./моль . . . . .        | 7.8       |
| Температура замерзания . . . . .                | -100° (-84°)    | Теплота образования, ккал./моль . . . . .              | 28.3      |
| Удельный вес $d_{20}^{20}$ . . . . .            | 0.9342          | Теплота полимеризации, ккал./моль . . . . .            | 21.3      |
| Показатель преломления $n_D^{20}$ . . . . .     | 1.3956 (1.3958) | Растворимость в воде при 20°, % . . . . .              | 2.4 (2.5) |
| Вязкость при 20°, сантипуазы (сП) . . . . .     | 0.432           | Растворимость воды в винилацетате при 20°, % . . . . . | 0.1       |
| Коэффициент расширения, 5—25° . . . . .         | 0.00155         | Диэлектрическая постоянная при 25° . . . . .           | 5.8       |
| Температура вспышки в открытом сосуде . . . . . | От -5 до -8°    |  |           |

Примечание. В скобках приведены данные по другим источникам.

\* Нооп, Chem. a. Ind., № 53, 1748 (1955).

\*\* Matsumoto, Science (Japan), 19, 426 (1949).

\*\*\* Morrison, Shaw, Trans. Electrochem. Soc., 63, 425 (1933); C. Schildknecht. Vinyl and related Polymers. New York (1952).

Таблица 9

Упругость пара винилацетата \* (в мм рт. ст.)

| Температура,<br>°C | Винилацетат | Этилиден-<br>диацетат | Температура,<br>°C | Винилацетат                                   | Этилиден-<br>диацетат |
|--------------------|-------------|-----------------------|--------------------|---|-----------------------|
| -10                | 19          | —                     | 80                 | 940 (вычислено<br>по уравнению<br>Клайперона) | 27                    |
| 0                  | 30          | —                     | 90                 | 1290 То же                                    | 45                    |
| 10                 | 53.5        | —                     | 100                | 1723 » »                                      | 74                    |
| 20                 | 90          | —                     | 110                | 2255 » »                                      | 113                   |
| 30                 | 145         | —                     | 114                | —   | 114                   |
| 40                 | 220         | —                     | 120                | 3055 » »                                      | 170                   |
| 50                 | 332         | —                     | 130                | 3580 » »                                      | 243                   |
| 58                 | —           | 12                    | 140                | —   | 340                   |
| 60                 | 485         | —                     | 150                | —   | 472                   |
| 70                 | 683         | 17                    | 160                | —   | 635                   |

Удельный вес винилацетата при различных температурах составляет (определение с помощью весов Вестфалья):

|               |        |
|---------------|--------|
| $d_{20}^0$    | 0.9568 |
| $d_{20}^5$    | 0.9510 |
| $d_{20}^{10}$ | 0.9455 |
| $d_{20}^{15}$ | 0.9398 |
| $d_{20}^{20}$ | 0.9342 |
| $d_{20}^{25}$ | 0.9287 |

Вычисленная критическая температура (средняя, по данным различных исследователей) составляет 228.3°.

В табл. 10 и 11 приводятся состав пара и жидкости смеси винилацетата с уксусной кислотой и ацетальдегидом.

Таблица 10

Состав пара и жидкости смесей  
винилацетата с уксусной кислотой

| Температура<br>кипения<br>смеси, °C | Содержание винилацетата,<br>вес. % |         |
|-------------------------------------|------------------------------------|---------|
|                                     | в жидкости                         | в парах |
| 73                                  | 100                                | 100     |
| 75                                  | 91.4                               | 97.5    |
| 80                                  | 70                                 | 90.3    |
| 90                                  | 40.8                               | 73      |
| 100                                 | 21.5                               | 50      |
| 110                                 | 5.6                                | 17.7    |
| 115                                 | 1.7                                | 6       |
| 118                                 | 0                                  | 0       |

Таблица 11

Состав пара и жидкости смесей  
ацетальдегида с винилацетатом

| Температура<br>кипения<br>смеси, °C | Содержание ацетальдегида,<br>вес. % |         |
|-------------------------------------|-------------------------------------|---------|
|                                     | в жидкости                          | в парах |
| 20.8                                | 100                                 | 100     |
| 24.5                                | 82.2                                | 96.3    |
| 32                                  | 54.4                                | 87.2    |
| 39.5                                | 33.9                                | 76      |
| 49                                  | 18                                  | 57.5    |
| 62.6                                | 5.3                                 | 22.4    |
| 73                                  | 0                                   | 0       |

\* Mardsen, Guthbertson, Can. J. Res., 419 (1933).

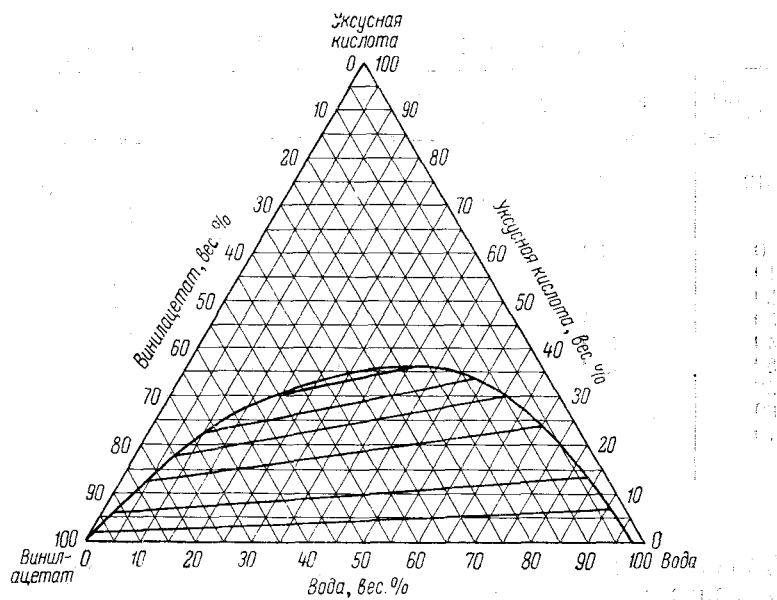


Рис. 16. Диаграмма равновесия системы винилацетат—уксусная кислота—вода при 28°.

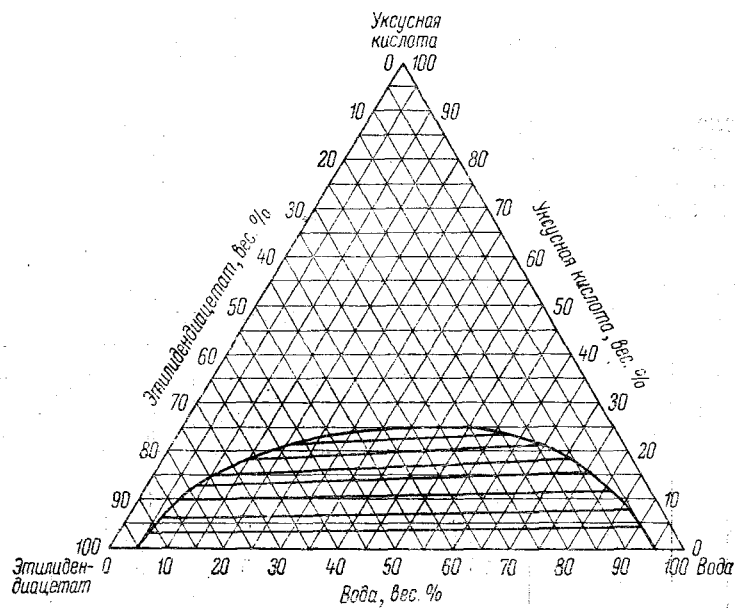


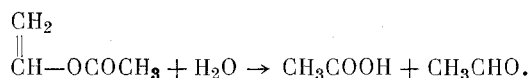
Рис. 17. Диаграмма растворимости для системы этиленди-ацетат—уксусная кислота—вода при 25°.

Приведенные на стр. 46 диаграммы (рис. 16, 17) характеризуют равновесие смесей: винилацетат—уксусная кислота—вода и этилдендиацетат—уксусная кислота—вода. \*

### Химические свойства винилацетата

Винилацетат устойчив при температуре до 400° и способен ко многим реакциям присоединения по двойной связи и реакциям конденсации.

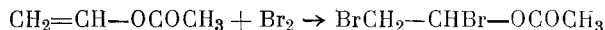
Гидролиз винилацетата идет нормально по уравнению



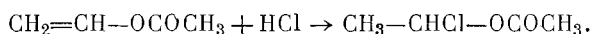
Кинетика этой реакции подвергалась специальному изучению.\*\* Скорость гидролиза винилацетата несколько больше, чем этилацетата. В присутствии одной только воды эта реакция идет весьма медленно, но в присутствии кислот или оснований протекает легко. Имеются предложения использовать эту реакцию для получения ацетальдегида (Герм. п. 555244). Гидролиз винилацетата, а также виниловых эфиров других кислот изучался также Ростовским, Ушаковым и др. \*\*\*

При кипячении винилацетата с уксусной кислотой при добавке небольшого количества серной кислоты получается уксусный ангидрид с выходом до 77% (Амер. п. 1856251). Среда должна быть безводной во избежание гидролиза винилацетата.

Присоединение хлора и брома к винилацетату по двойной связи протекает легко по реакции



с образованием α-, β-дигалоидоэтилацетата. Эти продукты немедленно гидролизуются водой и сильно дымят на влажном воздухе. Присоединение йода происходит значительно медленнее. Хлористоводородная и бромистоводородная кислоты при низких температурах легко присоединяются к винилацетату с образованием α-галоидоэтилацетата по уравнению (Амер. п. 2343950):



Синильная кислота при прибавлении к смеси винилацетата и ацетальдегида в присутствии щелочного катализатора (K, Na, гидроокиси или цианиды щелочных металлов) образует ацетат нитрила молочной кислоты (Амер. п. 2390098).

Озон присоединяется к винилацетату с образованием взрывчатого озонида.

Гидрирование винилацетата протекает при нагревании в присутствии платиновой черни, \*\*\*\* причем в зависимости от условий гидрирования образуются различные продукты. Так, при температуре 43° в присутствии 5% платины образуется этиловый эфир уксусной кислоты. При 82° в присут-

\* П. Фрам, Мономеры. Изд. ИЛ. М., стр. 76—79 (1951).

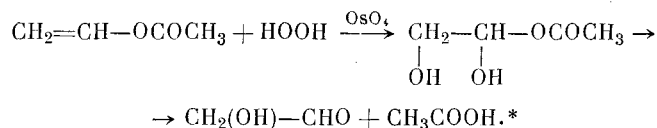
\*\* Skrabal u. Zahorska. Monatshefte., 48, 459 (1927).

\*\*\* Е. Ростовский, С. Ушаков и др., Изв. АН СССР, ОХН, № 1, (1958).

\*\*\*\* Dolliver и др., J. Am. Chem. Soc., 60, 440 (1938).

ствии 10% платины продуктами реакции являются этилидендиацетат и уксусная кислота.

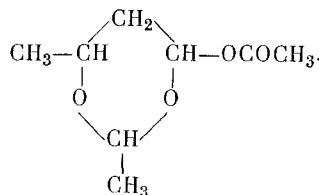
Гидроксильные группы могут быть присоединены к винилацетату по двойной связи при воздействии перекиси водорода при 0° в присутствии четырехоксида осмия, причем получается гликолевый альдегид с выходом ~60% (после взаимодействия в течение 4 дней) по реакции



Фенол конденсируется с винилацетатом в присутствии концентрированной серной кислоты с образованием *o*-винилфенола, кипящего при температуре 56° при давлении 4 мм и плавящегося при 29—29.5°. \*\*

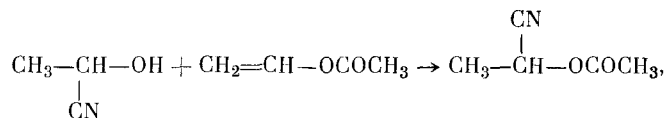
При нагревании смеси фенола и винилацетата до 100° (в присутствии катализатора) образуется фенилацетат (Брит. п. 314646).

Ацетальдегид (но не другие альдегиды) конденсируется с винилацетатом в присутствии металлического натрия \*\*\* с образованием соединения, которому приписывается формула



В присутствии кислых катализаторов конденсация не проходит.

Вторичные спирты общей формулы  $\text{RR}'\text{CH}(\text{OH})$ , где R — радикалы —CN, —CH<sub>2</sub>CN, —CH<sub>2</sub>OH, —CH<sub>2</sub>Cl, —CH<sub>2</sub>CHO и др., а R' — алкил, или радикал, аналогичный R, ацетируются винилацетатом в присутствии щелочных металлов или третичных аминов, способных поддерживать pH выше 7. С нитрилом молочной кислоты протекает, например, следующая реакция:



в результате которой получается ацетат нитрила молочной кислоты с выходом 88% (Амер. п. 2355970; Брит. п. 561500).

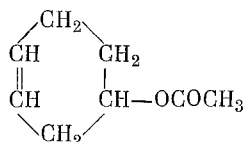
Конденсация винилацетата с диолефинами протекает по схеме диенового синтеза. Например (Амер. п. 2336208), нагревают дивинил с винилацетатом в течение 12 час. в автоклаве в присут-

\* Milas, Sussman, Mason, J. Am. Chem. Soc., 61, 1844, (1939).

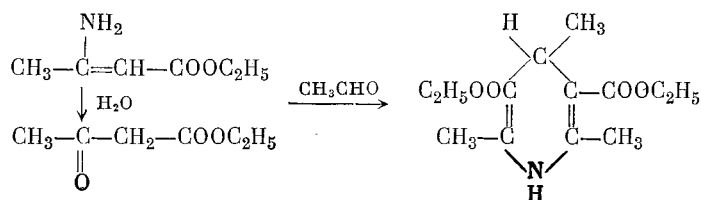
\*\* Niederl, Smith, McGreal, J. Am. Chem. Soc., 53, 3390 (1931).

\*\*\* Marvel и др., J. Org. Chem., 4, 252 (1939).

ствии ингибитора (гидрохинон, пирогаллол). Получается кипящий при 173—174° продукт — циклогексенолацетат:

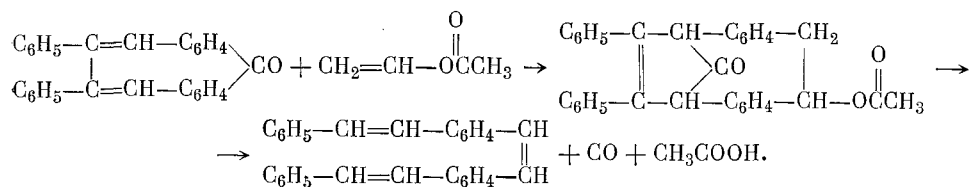


Конденсация винилацетата с этиловым эфиром  $\beta$ -аминокротоновой кислоты протекает в водной щелочной среде.\* Ацетальдегид, образовавшийся при этом из винилового эфира, реагирует в условиях конденсации с аминокэфиром и ацетоуксусным эфиром, в свою очередь образовавшимся при гидролизе некоторого количества аминокэфира по схеме



Восстановление винилацетата осуществляется при пропускании его паров через реактор, наполненный древесным углем, на который осаждена окись цинка при температуре 250—500°. В результате реакции получается ацетальдегид, ангидриды кислот, кетен, различные другие кетоны, виниловые эфиры (Герм. п. 515307).

Взаимодействие винилацетата с циклонами изучалось Абрамовым.\*\* Реакция проводилась при нагревании в запаянных трубках. При нагревании тетрациклона с винилацетатом в течение 14 час. при 150—180° был получен с выходом 57.9% продукт конденсации по следующей реакции:

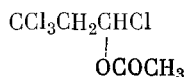


С четыреххлористым углеродом винилацетат реагирует в присутствии инициаторов полимеризации (но не катализаторов реакции Фриделя—Крафта). В результате реакции получают соединения общей формулы  $\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CH}-\text{OSOCCH}_3)_n\text{Cl}$ , где  $n$  — целое число больше 1 (обычно 2—8). Например, 172 г винилацетата с 768 г  $\text{CCl}_4$  и 0.3 г перекиси бензоила кипятят с обратным холодильником в течение нескольких минут, после чего температура кипения смеси в течение 10 час. поднимается с 73 до 84°. После отгонки в вакууме не вошедших в реакцию исход-

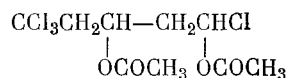
\* King, J. Am. Chem. Soc., 67, 1037 (1945).

\*\* В. С. Абрамов, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 330 (1945).

ных компонентов смеси получается 336 г бесцветного масла, из которого выделяются две главные фракции, состоящие — первая из



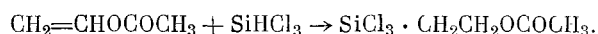
и вторая из



Остаток состоит из высококипящих продуктов, не перегоняющихся без разложения. Получающиеся продукты с характерными конечными группами являются «теломерами» и могут быть использованы для получения высокополимеров путем взаимодействия с «телогенами» (Амер. п. 2396261).

Сравнительная активность четыреххлористого углерода, хлороформа, четыреххлористого кремния, трихлорсилана и этилди-хлорсилана в реакциях присоединения к винилацетату под действием перекиси бензоила изучалась Шостаковским и Шмониной.\* Выход продукта присоединения  $\text{CCl}_4$  к винилацетату возрастает с увеличением количества  $\text{CCl}_4$  и достигает в оптимальных условиях 62%. Авторы, однако, не наблюдали образования продуктов присоединения, имеющих степень полимеризации  $n > 1$ .

При взаимодействии с хлороформом образование продукта эквимолекулярного присоединения не имело места. Четыреххлористый кремний с винилацетатом не взаимодействует. В случае трихлорсилана и этилди-хлорсилана в мягких условиях реакции присоединения также не идут. При осуществлении реакции в более жестких условиях (например, при нагревании смеси винилацетата, трихлорсилана и перекиси бензоила в запаянной трубке на водяной бане в течение 40 час.) все же удавалось выделить продукты эквимолекулярного присоединения:



Переэтерификация винилацетата нагреванием с другими кислотами (перевинилирование) в присутствии ртутного катализатора является процессом, широко применяемым для получения виниловых эфиров других кислот, синтез которых прямой реакцией с ацетиленом в силу тех или иных причин является затруднительным (см. ниже).

Реакция винилацетата с 1-хлор-1-нитроэтаном осуществляется следующим образом: 0.5 мол. (55 г) 1-хлор-1-нитроэтана (температура кипения  $125-126^\circ$ ), 3 мол. (258 г) винилацетата, 2.2 г ацетата ртути, 0.1 г резината меди и 1.1 г серной кислоты смешиваются обычным образом. Раствор нагревается с обратным холодильником при перемешивании в течение 7 час. Затем добавляется 5 г ацетата натрия и смесь перегоняется через колонку высотой 915 мм. После отгонки винилацетата температура сразу поднимается до  $120-128^\circ$  и регенерируется 57 г хлорнитроэтана. Остаток в количестве 7 г, твердый, черный и хрупкий, остается в перегонной колбе.\*\*

Реакция винилацетата с ацетоксусным эфиром. 2 мол. (260 г) этилацетоацетата (температура кипения  $57^\circ$ , 3 мм,

\* М. Шостаковский, Л. Шмониная, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 64 (1958).

\*\* A delman, J. Org. Chem., 14, № 6, 1057 (1949).



$n_D^{25} = 1.4200$ ), 12 мол. (1032 г.) винилацетата (температура кипения  $72^\circ$ ), 0.1 г резината меди, 5.2 г ацетата ртути и 2.6 г серной кислоты смешиваются обычным образом, и реакционный раствор нагревается с обратным холодильником при перемешивании в течение 22 час. Затем добавляется ацетат натрия (6 г) при перемешивании, и избыток винилацетата и уксусной кислоты удаляется под вакуумом. Жидкий остаток фракционируется под уменьшенным давлением. Получены следующие фракции:

- а) 153 г, температура кипения  $45-60^\circ$  (4 мм),  $n_D^{23} = 1.4082$ ;
- б) 104 г, температура кипения  $60-73^\circ$  (4-3 мм),  $n_D^{23} = 1.4302$ ;
- в) 148 г, температура кипения  $74-76^\circ$  (3 мм),  $n_D^{27} = 1.4482$ ,  $d^{20} = 1.0272$ ;
- г) 78 г, остаток и потери.

Фракция «а» была смесью этилацетоацетата и этилидендиацетата, фракция «в» была этилиденацетоуксусным эфиром (48% конверсии).

Реакция винилацетата с метилгликолятом. 1 мол. (90 г) метилгликолята (температура кипения  $71^\circ$ , 41 мм,  $n_D^{20} = 1.4147$ ), 6 мол. (516 г) винилацетата, 0.01 г резината меди и 1.8 г сульфата ртути загружаются в трехгорлую колбу при хорошем перемешивании при температуре  $35^\circ$ . Происходит экзотермическая реакция при подъеме температуры внутри колбы до  $39^\circ$  (температура бани  $36^\circ$ ) в течение 30 мин. Когда выделение тепла прекращается, реакционный раствор перемешивается в течение 2 час. при температуре  $40^\circ$ . Анализ реакционного раствора при этом показал содержание 0.6 мол. уксусной кислоты. Затем было добавлено для прекращения реакции 0.5 г ацетата Na, перемешивание продолжалось в течение 5 мин. и смесь перегонялась под уменьшенным давлением через насадочную колонку ( $l = 300$  мм). Были получены следующие фракции:

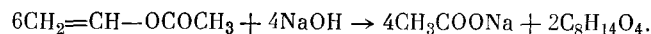
- а) 503 г (в охлажденной ловушке), температура кипения  $45^\circ$  (4 мм);
- б) 16 г, температура кипения  $45-55^\circ$  (4 мм), метилгликолят;
- в) 10 г, температура кипения  $56-109^\circ$  (2 мм);
- г) 67 г, температура кипения  $109-112^\circ$  (2 мм),  $n_D^{22} = 1.4297$ ;
- д) 5 г, остаток и потери.

Отмечается 57%-я конверсия, 70%-й выход ацетальдегид-бис-метилгликолятацетата.

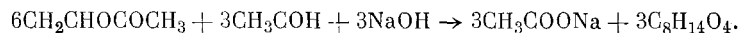
Реакция винилацетата с н.-пропилформиа том. смешиваются 2 мол. (176 г) н.-пропилформиата (температура кипения  $78-79^\circ$ ), 12 мол. (1032 г) винилацетата, 0.2 г резината меди, 5.2 г ацетата ртути и 2 г серной кислоты. Полученный раствор затем нагревается под обратным холодильником при перемешивании в течение 7 час., после чего добавляется (для прекращения реакции) 6 г ацетата натрия и смесь перегоняется при 750 мм. Были получены следующие фракции:

- а) 1074 г (главным образом винилацетат), температура кипения  $70-75^\circ$ ;
- б) 26 г, температура кипения  $75-85^\circ$ ;
- в) 3 г, температура кипения  $85-128^\circ$ ;
- г) 16 г, температура кипения  $128-131^\circ$  (фракция показывает слабо насыщенную реакцию, медленно разлагается в воде, при стоянии мутнеет; после промывки водой продукт кипел в пределах  $100-135^\circ$ );
- д) 37 г., черный, хрупкий остаток.

Получение производного винилацетата формулы  $\text{H}_{14}\text{O}_4$  (используемого в качестве растворителя или промежуточного продукта) осуществляется путем обработки винилацетата с гидроокисями щелочных металлов



Эта реакция улучшается в присутствии  $\text{CH}_3\text{CONH}$  или веществ, его отделивающих (Герм. п. 817460). Соответствующая реакция может быть представлена уравнением



Для осуществления реакции к 516 г винилацетата при температуре  $0^\circ$  или ниже постепенно добавляется 132 г  $\text{CH}_3\text{CONH}$  и 250 мл воды. Смесь перемешивается при охлаждении в течение 10 мин., затем по каплям добавляется раствор 140 г  $\text{NaOH}$  в 470 г воды так, чтобы поддерживалась температура  $0-10^\circ$  (около 2 час.). Через 30 мин. размешивания отделяется слой органической жидкости, которая отгоняется, высушивается  $\text{CaCl}_2$  и перегоняется в вакууме. Получается 392 г соединения  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$  с температурой кипения  $90-100^\circ$  при 14—20 мм.

По другому варианту (Герм. п. 844441), винилацетат обрабатывается гидроокисями щелочных металлов в присутствии воды при температуре ниже  $15^\circ$  таким образом, чтобы предотвратить образование смолы и получить соединение  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$  в виде бесцветной вязкой жидкости. Например, к эмульсии из 1036 г винилацетата в 500 мл воды постепенно при перемешивании при температуре  $0-10^\circ$  добавляется в течение  $1\frac{3}{4}$  часа раствор 360 г  $\text{NaOH}$  в 1200 мл воды. Смесь перемешивается в течение полчаса, и образующиеся верхние два слоя отделяются и перегоняются при нормальном давлении при температуре  $85^\circ$  для удаления винилацетата и затем в вакууме при 22—14 мм и температуре  $92-100^\circ$ . При этом отгоняется 493 г соединения  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$  с удельным весом 1.08. С водой это соединение разлагается с выделением  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CONH}$  и  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$ .

Винилацетат конденсируется с алифатическими аминами. Например (Амер. п. 2527709), 86 г винилацетата при температуре  $50-55^\circ$  (охлаждение водой) в течение 2 час. обрабатываются раствором соли амина и равным объемом дибутиламина. Непрореагировавший продукт отгоняется, и получается 108 г соединения, после повторной перегонки кипящего при  $108^\circ$ , отвечающего формуле  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ , с  $d_4^{20}=0.8980$  и  $n_D^{20}=1.4464$ .

#### Технические требования к винилацетату и методы его испытания \*

Чистота винилацетата имеет исключительно важное значение, так как наличие незначительного количества примесей может оказать сильное влияние на течение процесса полимеризации, являющегося важнейшей операцией в процессе технического использования винилацетата. Примеси могут оказать ингибирующее влияние на процесс полимеризации, сказаться на степени полимеризации и физических свойствах полимера и т. д. Поэтому для полимеризации применяется винилацетат высокой степени чистоты (обычно не меньше 99.9%), отвечающий специальным техническим условиям.

Примерные технические условия приведены в табл. 12\*\*

\* Н. Ф р а м. Мономеры. Изд. ИЛ, М., стр. 66, (1951); H. G i b e l l o. Les vinyliques d'aujourd'hui. Dunod, Paris, стр. 25 (1953).

\*\* Shawinigan Resins Corp. Raw Material Specification, № 101 (1941).

Таблица 12

Технические условия на винилацетат

|                                   |                               |
|-----------------------------------|-------------------------------|
| Удельный вес . . . . .            | $d_{20}^{20} = 0.9335-0.9345$ |
| Пределы перегонки при 760 мм . .  | 71.8—73°                      |
| Кислотность (уксусной кислоты) .  | < 0.02%                       |
| Содержание ацетальдегида . . . .  | < 0.05%                       |
| Остаток после испарения . . . . . | < 0.05%                       |
| Содержание воды . . . . .         | < 0.15%                       |

Удельный вес определяется при 20° в пикнометре (или другим методом) с точностью до четвертого знака.

Пределы перегонки определяются (ASTM D 86—38) в аппарат с калиброванным термометром на 40—100° с делениями 0.2°. Первая капля дистиллята должна упасть не ранее чем через 5 и не позднее 10 мин. со времени начала нагревания, после чего перегонка идет со скоростью 4—5 мл дистиллята в минуту. Отмечается температура падения первой капли и конца перегонки (с поправкой на барометрическое давление 760 мм, причем 10 мм соответствуют 0.4°).

Содержание кислоты определяется титрованием 50 мл винилацетата 0.05 н. раствором NaOH в 50%-м метиловом спирте при 0° в присутствии тимол-блау до первой точки перехода (красный—желтый при pH от 1.2 до 2.8).

Расчет:

$$\text{уксусная кислота (\%)} = \frac{0.05 \text{ н. NaOH (мл)} \times 0.003 \times F \times 100}{50 \times \text{удельный вес}},$$

где  $F$  — коэффициент нормальности 0.05 н. раствора NaOH.

Содержание ацетальдегида определяется по бисульфитному методу, для чего 10 мл винилацетата помещается при взбалтывании в коническую литровую колбу, содержащую 500 мл свежepro кипяченной и охлажденной воды (воздух из колбы вытеснен углекислотой). Затем прибавляют 20 мл 0.7%-го раствора бисульфита натрия в колбу (закрытую пробкой) энергично встряхивают. Избыток бисульфита оттитровывают 0.1 н. раствором йода точно через 5 мин. с крахмалом (1 мл раствора) в качестве индикатора. Параллельно проводится холостой опыт.

Расчет:

$$\text{ацетальдегид (\%)} = \frac{\text{холостое титрование} - \text{рабочее титрование} \times 0.0022 \times F \times 100}{10 \times \text{удельный вес}}$$

где  $F$  — коэффициент нормальности 0.1 н. раствора йода.

Следы ацетальдегида в винилацетате также могут быть определены йодометрическим титрованием в водном растворе NaHSO<sub>3</sub> и NaCl, подкисленном уксусной кислотой. Присутствие ацетона мешает определению.

Остаток после испарения определяется путем выпаривания на песчаной бане 20 мл винилацетата, помещенного в платиновую чашу. После выпаривания чаша сушится в сушильном шкафу при 105° до постоянного веса:

$$\text{остаток (\%)} = \frac{\text{вес остатка (г)} \times 100}{20 \times \text{удельный вес}}.$$

\* Koto, Arikawa, Technol. Repts. Tohoku Univ., 17, 170 (1953).

Содержание влаги определяется титрованием 50 мл винилацетата, помещенного в высушенную колбу, раствором йода и сернистого ангидрида. Конец титрования определяется по появлению темно-оранжевой окраски, в которую переходит желтая окраска, образовавшаяся во время титрования. Берут данные, средние из двух параллельных опытов. Водный коэффициент раствора определяется предварительным титрованием взвешенного количества воды (0.1—0.2 г) этим же раствором. Раствор для титрования хранится в автоматической бюретке, защищенной хлоркальциевыми трубками. Раствор для титрования имеет следующий состав:

|                              |       |
|------------------------------|-------|
| Безводный метанол . . . . .  | 5 л   |
| Йод . . . . .                | 254 г |
| Пиридин сухой . . . . .      | 790 г |
| Сернистый ангидрид . . . . . | 192 г |

Расчет:

$$\text{содержание воды (\%)} = \frac{\text{раствор реактива на пробу (мл)} \times F \times 100}{50 \times \text{удельный вес}},$$

$$\text{где } F \text{ (водный коэффициент)} = \frac{\text{вес воды (г)}}{\text{раствор (мл)}}.$$

Кроме этих определений, входящих в нормы технических условий, обычно определяется содержание винилацетата, содержание ингибитора и активность винилацетата.

Содержание винилацетата определяется бромированием двойной связи. Навеска винилацетата добавляется к 40—50-кратному количеству воды. Затем добавляется взвешенное количество йодистого калия, небольшой избыток бромной воды (из расчета 1 мол. брома на 1 мол. винилацетата) и выделившийся йод титруется раствором тиосульфата натрия.

Например,\* около 0.5 г испытуемого винилацетата отвешивают в стаканчике емкостью 25 мл, снабженном притертой пробкой, и приливают 15 мл ксилола. Смесь помещают в полулитровую мерную колбу и доливают водой до метки при встряхивании. Затем отбирают пипеткой 10 мл раствора и помещают его в коническую колбу емкостью 250 мл с притертой пробкой и приливают 20 мл бромной воды, содержащей 16 г брома в 1 л. После 15-минутного стояния закрытой колбы приливают 20 мл 10%-го раствора йодистого калия и смесь сильно взбалтывают. Через 5 мин. добавляют 3—4 капли 1%-го раствора крахмала и оттитровывают выделившийся йод 0.1 н. раствором гипосульфита натрия. Одновременно проводится холостой опыт. Процентное содержание винилацетата определяют по формуле

$$\text{винилацетат (\%)} = \frac{(a - b) \times F \times 0.004 \times 500 \times 100}{10 \times C},$$

где  $a$  — число миллилитров 0.1 н. раствора гипосульфита, пошедшее на титрование при холостом опыте;  $b$  — число миллилитров того же раствора, пошедшее на титрование анализируемого раствора;  $F$  — коэффициент нормальности 0.1 н. раствора гипосульфита; 0.004 — количество винилацетата (г), соответствующее 1 мл 0.1 н. раствора гипосульфита;  $c$  — навеска винилацетата.

\* С. Ушаков, Ю. Файнштейн, Пластмассы, № 1, 1 (1933); К. Андрианов, Д. Кардашев. Практические работы по искусственным смолам и пластмассам. Госхимиздат, М.—Л., стр. 93 (1946).

Бромирование может быть применено и при определении малых концентраций винилацетата,\* что имеет большое значение ввиду того, что винилацетат относится к категории относительно сильных промышленных ядов.\*\* В этом случае бромирование ведется 0.01 н. раствором брома в 1%-м водном растворе NaBr. В конические колбочки вводится по 10 мл бромного раствора и 1 мл водного раствора винилацетата. После пятиминутного встряхивания в колбочки вводится 5 мл 5%-го водного раствора йодистого калия. Колбочка встряхивается и после пятиминутного пребывания в темном месте ее содержимое титруется 0.01 н. раствором тиосульфата натрия (в такой же последовательности проводится и холостой опыт). Относительная ошибка опыта при взятии ~3 мг винилацетата лежит в пределах от -8 до +2%. Присутствие уксусной кислоты не влияет на результат бромирования. Винилацетат может быть определен также омылением. Омыление (при введении в колбу емкостью 75 мл 15 мл 0.01 н. раствора щелочи и 1 мл спиртового раствора, содержащего 3—9 мг винилацетата, и нагревании в течение 30 мин. при температуре 45—50°) дает устойчивые результаты.

Определение содержания стабилизатора (обычно применяемого резината меди) осуществляется путем выпаривания на песчаной бане 20 мл винилацетата, помещенного в фарфоровую чашку. После выпаривания остаток прокаливается в муфельной печи до постоянного веса. Зола растворяется в 2 мл концентрированной азотной кислоты и 3 мл концентрированной соляной кислоты и осторожно нагревается до прекращения выделения окислов азота. Затем добавляют несколько капель концентрированной серной кислоты, выпаривают до появления паров серного ангидрида, разбавляют (после охлаждения) 10 мл воды и нейтрализуют избытком водного раствора аммиака. Осадок гидрата окиси железа отфильтровывается, раствор разбавляется до 100 мл и помещается в колориметр. Окраска раствора сравнивается с соответствующими эталонными растворами, содержащими 1.964 г кристаллической сернокислой меди в 1000 мл воды. 1 мл такого раствора содержит 0.5 мг меди. 10 Cu% = резинат меди %. Определение резината меди может также быть выполнено путем сравнения окраски очищенного от ингибитора перегонкой винилацетата, обработанного диэтилдитиокарбаминовокислым натрием, с окраской раствора, содержащего известное количество меди, обработанной таким же образом.

Активность винилацетата (его способность к полимеризации) является весьма важной характеристикой, так как часто различные примеси (остаток стабилизатора и пр.), не определяемые аналитическими методами вследствие ничтожного их содержания, оказывают заметное влияние на полимеризационную способность. В этом случае показатель активности, суммирующий влияние всех примесей, приобретает основное значение. Наиболее удобным является использование выделения теплоты полимеризации винилацетата, отнесенной ко времени процесса. Например, используют аппарат, состоящий из колбы емкостью 125 мл со шлифом и холодильником со стандартным конусообразным соединением на шлифу. В колбу загружают 20 г винилацетата и 0.4 г перекиси бензоила. По растворении последнего колбу соединяют с холодильником и рубашку наполняют водой. Начинают нагревание колбы микрогорелкой и включают се-

\* С. Гурвич, П. Мельникова, Зав. лабор., № 6, 672 (1949).

\*\* Э. Нуссельман, Экспериментальные исследования по промышленным ядам, вып. 25, 63—71 (1939).

кундомер. Через 1 мин. нагревания или кипячения в течение 15 сек. горелку убирают, колбу помещают в стакан емкостью 400 мл (в качестве экрана) и наблюдают за ее содержимым. Отмечают время, когда раствор самопроизвольно закипит по всей поверхности винилацетата. Промежуток времени от начала нагревания колбы и до закипания винилацетата по всей поверхности (или большей ее части) является мерой активности. Если это время меньше 4 мин., то винилацетат считается «активным». Если реакция не последует в течение 10 мин., то винилацетат «неактивен» (содержит стабилизатор).

Значительно более совершенным является метод определения активности, предложенный А. Николаевым.\* Этот метод основан на использовании для характеристики активности тепла, выделяющегося при полимеризации винилацетата (21.3 ккал./моль). Такое количество выделяющегося тепла приводит к значительному повышению температуры внутри полимеризующейся массы — до 180—190° в условиях плохого теплоотвода \*\* и до 69° в условиях описываемого метода.

Для определения активности 10 г винилацетата и 0.1 % перекиси бензоила помещаются в пробирку диаметром 15 мм, снабженную притертой пробкой со впаянным термометром с делениями через 0.1° (в пределах 50—100°). Шарик со ртутью находится посредине столба винилацетата. Пробирка помещается в термостат с температурой  $63 \pm 0.05^\circ$ . По секундомеру отмечается время, в течение которого температура в пробирке достигнет температуры термостата, и время, в течение которого температура в пробирке повысится на 0.2°. Период повышения температуры от 63 до 63.2° условно назван «индукционным периодом». Этот метод дает возможность точно характеризовать склонность к полимеризации различных партий винилацетата. Так, производственный винилацетат имел индукционный период 80 мин., а после тщательной очистки 10 мин. (очистка состояла в отборе фракции, кипящей при 73°, при 760 мм, при ректификации частично заподимеризованного винилацетата).

### СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ДРУГИХ КИСЛОТ (КРОМЕ УКСУСНОЙ)

В настоящее время синтезирован и характеризован целый ряд виниловых эфиров других кислот. Для получения этих эфиров были применены различные реакции: взаимодействие карбоновых кислот с ацетиленом в жидкой фазе (главным образом под давлением), гетерогенный каталитический парофазный метод, ацидолиз винилацетата или простых виниловых эфиров, ацилирование энольной формы ацетальдегида. Синтез из ацетилена и кислоты в жидкой фазе в присутствии ртутных солей применим только для низших алифатических кислот. Для высших жирных кислот с успехом применяется реакция под давлением в присутствии солей Zn и Cd. Гетерогенный каталитический метод позволяет получать с высоким выходом виниловые эфиры алифатических кислот с содержанием C<sub>6</sub> и выше атомов углерода. При этом до минимума сводится содержание этилиденных эфиров, затрудняющих очистку виниловых эфиров. С хорошими показателями получаются сложные виниловые эфиры путем переэтерификации винилацетата.

\* Кандидатская диссертация: «Исследование совместной полимеризации винилкарбазола со сложными эфирами винилового спирта и органических кислот», ЛТИ, Л. (1953).

\*\* М. Поляков и др., ЖОХ. 25, 647 (1951).

Таблица 13

Главнейшие сложные виниловые эфиры \*

| № п. п.                    | Название эфира                 | Температура кипения, °С/мм рт. ст. |
|----------------------------|--------------------------------|------------------------------------|
| Эфиры алифатических кислот |                                |                                    |
| 1                          | Винилформиат . . . . .         | 46/760                             |
| 2                          | Винилацетат . . . . .          | 72/760, 34—35/70                   |
| 3                          | Винилпропионат . . . . .       | 95/760                             |
| 4                          | Винилбутират . . . . .         | 115—117/760                        |
| 5                          | Винилизобутират . . . . .      | 134/760                            |
| 6                          | Винилвалерат . . . . .         | 30—32/7                            |
| 7                          | Винилизопентилат . . . . .     | 156/760                            |
| 8                          | Винилтриметилацетат . . . . .  | 110—112/760                        |
| 9                          | Винилкапронат . . . . .        | 35—36/7                            |
| 10                         | Винилдиэтилацетат . . . . .    | 38/12                              |
| 11                         | Винилэнантат . . . . .         | 36—37/7                            |
| 12                         | Винилкаприлат . . . . .        | 134—135/100, 94/12                 |
| 13                         | Винил-α-этилкапронат . . . . . | 130/20                             |
| 14                         | Винилпеларгонат . . . . .      | 133—133.5/50                       |
| 15                         | Винилкапринат . . . . .        | 148/50                             |
| 16                         | Винилундеканат . . . . .       | 125/1                              |
| 17                         | Виниллаурат . . . . .          | 142/1                              |
| 18                         | Винилмиристат . . . . .        | 147/1                              |
| 19                         | Винилпальмитат . . . . .       | 168/1                              |
| 20                         | Винилстеарат . . . . .         | 187/4.8, 177/2                     |
| 21                         | Винилабьетат . . . . .         | Около 210/6                        |

Эфиры алифатических предельных замещенных кислот

|    |                                 |                    |
|----|---------------------------------|--------------------|
| 22 | Винилметоксиацетат . . . . .    | 41—42/12           |
| 23 | Винилбутоксиацетат . . . . .    | 68—72/11           |
| 24 | Винилфенилацетат . . . . .      | 75—78/2            |
| 25 | Винилдифенилацетат . . . . .    | 145—150/0.2        |
| 26 | Винил-β-фенилбутират . . . . .  | 98/2               |
| 27 | Винилмонохлорацетат . . . . .   | 53—56/40, 37—38/16 |
| 28 | Винилдихлорацетат . . . . .     | 51/20              |
| 29 | Винил-β-хлорпропионат . . . . . | 47—48/9            |
| 30 | Винил-α-хлорбутират . . . . .   | 157—158/760        |
| 31 | Винил-β-хлорбутират . . . . .   | 163—164/760        |
| 32 | Винил-γ-хлорбутират . . . . .   | 179—178/760        |
| 33 | Винилбромацетат . . . . .       | 76/40              |
| 34 | Винилиодацетат . . . . .        | 72—73/20           |
| 35 | Винилтрифторацетат . . . . .    | 39.5—40.5/760      |
| 36 | Винилперфторацетат . . . . .    | 39/747             |
| 37 | Винилперфторпропионат . . . . . | 58/745             |
| 38 | Винилперфторбутират . . . . .   | 78—79/745          |
| 39 | Винилперфторвалерат . . . . .   | 97—99/732          |
| 40 | Винилперфторкапронат . . . . .  | 65—66/100          |
| 41 | Винилперфторкапронат . . . . .  | 53/0.5             |
| 42 | Винилцианацетат . . . . .       | 76—77/6            |

\* Stark, Höchst, Kunstst., 38, № 10, 191 (1948); Swern, Jordan, J. Am. Chem. Soc., 70, 2334 (1948); Wiley, Brauer, J. Polymer Sci., 3, 708 (1948); Harrison, Wheeler, J. Am. Chem. Soc., 73, 839 (1951); Asahara, Tomita, J. Oil Chem. Soc. (Japan), 1, 76 (1952); Брит. п. 589197, 601807; Е. Ростовский, А. Барина, ЖПХ, 27, 1101 (1954); Е. Ростовский, А. Барина, Е. Волкова, Изв. АН СССР, ОХН, № 11, 1379 (1957); Hopff, Lussi, Makromol. Chem., 18—19, 227 (1956); 25, 103 (1957), и др.

(Продолжение)

| №<br>п. п. | Название эфира | Температура кипения,<br>°C/мм рт. ст. |
|------------|----------------|---------------------------------------|
|------------|----------------|---------------------------------------|

## Эфиры алифатических непредельных кислот

|    |  |                |
|----|--|----------------|
| 43 | Винилакрилат . . . . .                 | 94/760         |
| 44 | Винилметакрилат . . . . .              | 117/15         |
| 45 | Винилкротонат . . . . .                | 50/10, 23—24/7 |
| 46 | Винилизопропенилацетат . . . . .       | 133/740        |
| 47 | Винил-3,5,5-триметилгексенат . . . . . | 85—95/20—26    |
| 48 | Винилундециленат . . . . .             | 127/10         |
| 49 | Винилолеат . . . . .                   | 178/2—5        |
| 50 | Виниллинолеат . . . . .                | 186/3          |

## Эфиры алифатических двuosновных кислот (предельных и непредельных)

|    |                             |             |
|----|-----------------------------|-------------|
| 51 | Винилэтилоксалат . . . . .  | 68—70/9     |
| 52 | Виниладионат . . . . .      | 102—118/2—3 |
| 53 | Винилэтилфумарат . . . . .  | 112/11      |
| 54 | Винилсебадат . . . . .      | 142/3       |
| 55 | Винилфумарат . . . . .      | 138/1       |
| 56 | Винилмалеинат . . . . .     | 94/10       |
| 57 | Винилэтилмалеинат . . . . . | Нестоек     |

## Эфиры алициклических и гетероциклических кислот

|    |   |          |
|----|---|----------|
| 58 | Винилгексагидробензоат . . . . .              | 115/3    |
| 59 | Винилтетрафторциклобутанкарбоксилат . . . . . | 56—80/10 |
| 60 | Винилперфторциклогексанкарбоксилат . . . . .  | 59/45    |
| 61 | Винилкамфорат . . . . .                       | 79/7     |

## Эфиры ароматических кислот

|    |  |              |
|----|--|--------------|
| 62 | Винилбензоат . . . . .                         | 72—74/3      |
| 63 | Винил- <i>n</i> -хлорбензоат . . . . .         | 122/22       |
| 64 | Винил- <i>o</i> -хлорбензоат . . . . .         | 115/12       |
| 65 | Винилтетрахлорбензоат . . . . .                | 124/0.2      |
| 66 | Винил- <i>n</i> -метоксibenзоат . . . . .      | 140/30       |
| 67 | Винил- <i>m</i> -нитробензоат . . . . .        | 117—119/2    |
| 68 | Винил- <i>n</i> -фенилбензоат . . . . .        | 169/3.5      |
| 69 | Винил- <i>m</i> -толуат . . . . .              | 102/11       |
| 70 | Винил- <i>n</i> -толуат . . . . .              | 103/11.5     |
| 71 | Винилэтилфталат . . . . .                      | 173/3        |
| 72 | Винилоктилфталат . . . . .                     | 138—142/0.01 |
| 73 | Винил- $\alpha$ -нафтолат . . . . .            | 150/5        |
| 74 | Винил- $\beta$ -нафтолат . . . . .             | 153/4        |
| 75 | Винилнафтил-2-ацетат . . . . .                 | 152/0.4      |
| 76 | Винилнафтокси-2-ацетат . . . . .               | 170—175/0.3  |
| 77 | Винил- <i>n</i> -метоксицимтат . . . . .       | 150—155/0.1  |
| 78 | Винилстильбен- $\alpha$ -карбоксилат . . . . . | 170—173/0.3  |
| 79 | Винилкумарат . . . . .                         | 135/0.5      |



В табл. 13 приведены данные о получении важнейших виниловых эфиров.

Имеются также краткие упоминания о получении ряда других эфиров:

|                                      |                               |
|--------------------------------------|-------------------------------|
| Винил- <i>о</i> -толуат              | Винилтиофен-2-карбоксилат     |
| Винил- <i>п</i> -дифенилкарбоксилат  | Винилмонометилтерефталат      |
| Винил- <i>м</i> -хлорбензоат         | Винилизофталат                |
| Винил-2,3,4,5-тетрахлорбензоат       | Винилтерефталат               |
| Винилацетилсалицилат                 | Винил- <i>п</i> -нитробензоат |
| Винил- <i>п</i> -ацетоксибензоат     | Винилтионафтен-2-карбоксилат  |
| Винил- <i>м</i> -метоксибензоат      | Винилантрацен-1-карбоксилат   |
| Винил-3,4,5-триметоксибензоат        | Виниллактат                   |
| Винил- <i>п</i> -диметиламинобензоат | Винилникотинат                |
| Винил- <i>о</i> -фталимидобензоат    | Виниланисат                   |
| Винил- <i>п</i> -фталимидобензоат    | Дивинилизофталат и др.        |
| Винилфуран-2-карбоксилат             |                               |

**Винилформиат.** В патентной литературе, касающейся реакций взаимодействия ацетилен с уксусной кислотой, упоминаются попутно и другие кислоты, в частности муравьиная (Амер. п. 2329644; Герм. п. 582544), однако не приводятся конкретных примеров и условий для получения винилформиата. С другой стороны, в ряде источников указывается, что винилформиат не может быть получен методами, типичными для синтеза винилацетата (взаимодействием ацетилен и муравьиной кислоты).\*

Указывается, что винилформиат может быть получен из винилацетата реакцией с муравьиной кислотой в присутствии ртутных катализаторов. Однако работы советских исследователей показали, что винилформиат может быть синтезирован из муравьиной кислоты и ацетилен с хорошими показателями процесса, как по жидкофазному, так и по парофазному методу. Залкинд \*\* с сотрудниками изучали синтез винилформиата в жидкой фазе. Ацетилен тщательно очищался путем пропускания через склянки с 1) концентрированным раствором щелочи, 2) кислым сернокислым натрием, 3) раствором азотнокислых железа и меди в азотной кислоте, 4) сильно подкисленным раствором сулемы и, наконец, снова 5) раствором щелочи. Затем ацетилен осушался пропусканием через две колонки с хлористым кальцием и одну с фосфорным ангидридом, после чего, пройдя через реометр, поступал в реакционный сосуд. Реакция велась при энергичном перемешивании. Продукты реакции, увлекаемые током ацетилен, проходили через три приемника. В первом при комнатной температуре собиралась непрореагировавшая муравьиная кислота, второй и третий охлаждались до температуры  $-50-60^{\circ}$  (смесью твердой углекислоты с ацетоном) и служили для конденсации винилформиата. Непрореагировавший ацетилен через второй реометр собирался в газометр. Сернокислая, фосфорнокислая и борнокислая ртуть, примененная в качестве катализаторов, а также ванадиевые соли цинка и кадмия, окись хрома, муравьинокислый марганец, молибденовая кислота и другие не дали положительных результатов.

Благоприятные результаты были получены при применении в качестве катализатора фосфорнокислой ртути с добавкой фтористого бора.

\* Platzer, Mod. Plast., 28, 113 (1952); H. Gibello. Les vinyliques d'aujourd'hui. Dunod, Paris (1953).

\*\* Ю. Залкинд и др., Труды Лен. химико-технолог. инст., вып. II, Химтеоретиздат, стр. 21 (1935).

Результаты некоторых опытов с этим катализатором приведены в табл. 14. Количество муравьиной кислоты во всех опытах взято 23 г.

Таблица 14

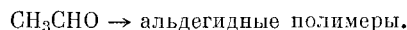
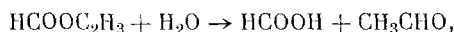
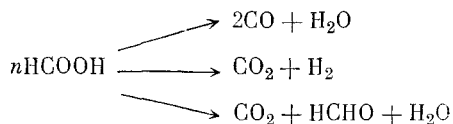
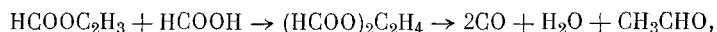
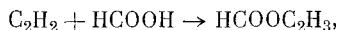
## Опыты с катализатором при получении винилформиата

| Род катализатора   | Количество про-<br>пущенного $C_2H_2$ ,<br>л | Скорость ацети-<br>лена, л/час. | Поглощение аце-<br>тилена, л/час. | Температура,<br>$^{\circ}C$ | Продолжитель-<br>ность опытов,<br>час. | Выход ви-<br>нилформиата |  | Количество не-<br>прореагировав-<br>шей муравьиной<br>кислоты, г |
|--|--|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|--|--------------------------|--|--|
|  |  |                                 |                                   |                             |  | в г                      | в % на<br>муравьи-<br>ную кис-<br>лоту |  |
| HgO (1 г) . . . . .  | 44   | В сред-<br>нем<br>12.5          | В сред-<br>нем<br>5               | 55—50                       | 5                                      | 12                       | 33.3                                   | —  |
| Hg(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (1 г) . . . . .                              | 48   |                                 |                                   | 55—50                       | 5                                      | 16.5                     | 45.8                                   | —  |
| Hg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (1 г + 0.5 г хинона) . . . . . | 46   |                                 |                                   | 55—50                       | 5                                      | 15                       | 41.7                                   | —  |
| Hg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (1 г) . . . . .                | 65   |                                 |                                   | 50—40                       | 6                                      | 20.5                     | 57                                     | 4  |
|  | 58   |                                 |                                   | 45—40                       | 6                                      | 21                       | 58                                     | 3  |
|  | 62   |                                 |                                   | 35—30                       | 7                                      | 24                       | 66.7                                   | 2  |

Винилформиат выделялся путем фракционированной перегонки конденсата из 2-го и 3-го приемников. Таким образом, в условиях опытов при температуре 30—35° выход винилформиата составлял до 66.7% по муравьиной кислоте. Попытки авторов получить винилформиат по парофазному методу не увенчались успехом. Парофазный метод синтеза винилформиата был осуществлен Ушаковым, Ростовским и Арбузовой.\*

При применении этого метода для синтеза винилформиата можно было заранее предвидеть, что не будет наблюдаться полной аналогии с синтезом винилацетата прежде всего ввиду меньшей стабильности муравьиной кислоты при нагревании. Именно это обстоятельство, по-видимому, и препятствовало получению винилформиата по парофазной схеме другими исследователями.

При соприкосновении муравьиной кислоты с поверхностью нагретого контакта могут иметь место в той или иной форме реакции разложения кислоты, не только снижающие выход эфира, но и усложняющие вследствие консективных реакций весь процесс. Согласно приведенной выше общей схеме реакций, возникающих при взаимодействии ацетилена с кислотой, с муравьиной кислотой могут протекать следующие реакции:



\* С. Ушаков, Е. Ростовский, И. Арбузова, ЖПХ, 20, 1013 (1947).

Авторы показали, что в условиях контактного парофазного взаимодействия муравьиной кислоты с ацетиленом реакция может быть направлена преимущественно в сторону образования винилового эфира.

Реакция катализа осуществлялась в условиях, близких к описанным теми же авторами ранее, при получении винилацетата. Существенным отличием являлась более тщательная сушка ацетилена. Очищенный и высушенный ацетилен поступал в испаритель муравьиной кислоты, помещенный в гидротермостат, и затем последовательно в зону предварительного подогрева и контактирования. Температура измерялась перед поступлением реагирующей смеси на катализатор и в слое контакта (в середине слоя и вдоль него, путем перемещения термометра). Соотношение ацети-

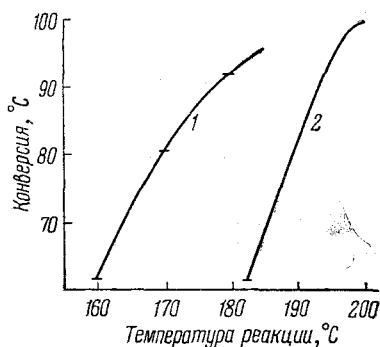


Рис. 18. Зависимость конверсии муравьиной и уксусной кислот от температуры.

1 — конверсия муравьиной кислоты;  
2 — конверсия уксусной кислоты.

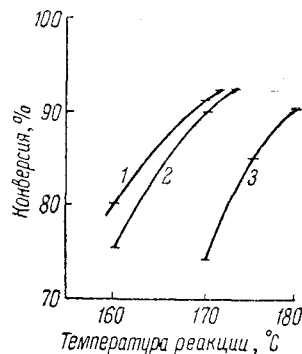


Рис. 19. Конверсия муравьиной кислоты на разных катализаторах.

1 — 20% цинкацетата на угле КАУ; 2 — 16.7% цинкацетата на угле АГ; 3 — 9.4% цинкацетата на угле АГ.

лена и муравьиной кислоты (молярное) устанавливалось путем соответствующей температуры в испарителе и поддерживалось в приведенных ниже опытах равным от 15 : 1 до 17 : 1. Время пребывания реагентов в зоне контакта составляло 3—3.5 сек. Для реакции применялась муравьиная кислота с содержанием кислоты не ниже 99%. Катализатор приготавлился путем нанесения цинкацетата или формиата на активированный уголь. Активированный уголь марки АГ и КАУ предварительно подвергался дополнительной активации. Статическая активность по хлору (г/г) после активации составляла 50—52%.

Для контроля процесса применялся метод, разработанный авторами ранее для синтеза винилацетата и заключающийся в определении в газовом потоке общего содержания кислоты и свободной (не связанной) кислоты.

На рис. 18 приводятся результаты проведенных в указанных условиях опытов по выявлению влияния температуры и концентрации катализатора на носителе.

Для сравнения на рис. 18 приведена кривая конверсии уксусной кислоты, осуществленной в сравнимых условиях (скорость подачи ацетилена, время пребывания реагентов в зоне контакта, соотношение реагентов, концентрация катализатора на носителе). Катализатор содержал 10% цинковой соли на угле АГ. Кривая 1 показывает, что температурный интервал реакции сдвинут в сторону снижения по сравнению с конверсией уксусной кислоты.

Рис. 19 показывает, что с увеличением концентрации цинковой соли на носителе активность катализатора возрастает. При изучении влияния концентрации цинковой соли в катализаторе на процесс синтеза винилацетата был установлен оптимум концентрации, находящейся в пределах 16—18% цинковой соли от веса угля. Этот оптимум есть результат влияния на процесс двух явлений при увеличении концентрации соли на носителе: 1) повышения каталитической активности (при большем количестве соли), 2) уменьшения пористости и соответственно этому понижения величины активной поверхности и сорбционной емкости.

Примененный для определения процента конверсии муравьиной кислоты метод показывает сумму реакции: основной — превращения в эфир, и побочных. Поэтому в дальнейшем, кроме определения общей конверсии кислоты в газовом потоке, реакция контролировалась определением количества эфира в конденсате. Конденсация производилась двухступенчатым охлаждением змеевиковых приемников: первого — до температуры  $-20^{\circ}$ , и второго — до температуры  $-60-70^{\circ}$ . Содержание эфира в конденсате определялось бромированием в спиртовом растворе.

Для реакции был применен катализатор с содержанием цинкацетата на угле АГ, равным 18%. Соотношение реагентов поддерживалось от 9 : 1 до 10 : 1 (молекулярное), температура  $185-190^{\circ}$ , время пребывания реагентов в зоне катализатора 3—3.5 сек.

В табл. 15 приводятся некоторые данные, характеризующие процесс в отдельные отрезки времени, указанные в часах, от начала работы катализатора. Приведенный в табл. 15 выход эфира на израсходованную кислоту рассчитан из данных анализа конденсата и газовой фазы. Процент разложения муравьиной кислоты в приведенных опытах, определенный по данным газового анализа общего содержания кислоты после контактирования, равен 11—15.

Полученные данные указывают, что реакция может быть направлена преимущественно в сторону образования винилового эфира, хотя протекает более сложно, чем при синтезе винилацетата.

Таблица 15

Парофазный синтез винилформиата

| Продолжительность контактирования, час. | Пропущено муравьиной кислоты, г | Конверсия согласно газовому анализу, % | Выход конденсата и его анализ |      |              |      | Выход                     |                               |
|---|---------------------------------|--|-------------------------------|------|--------------|------|---------------------------|-------------------------------|
|   |                                 |  | 1-й приемник                  |      | 2-й приемник |      | на пропущенную кислоту, % | на израсходованную кислоту, % |
|   |                                 |  | г                             | %    | г            | %    |                           |                               |
| 19—24                                   | 37.2                            | 75                                     | 31.75                         | 62.4 | 16.55        | 80.7 | 57                        | 74                            |
| 24—30.3                                 | 46.5                            | 73.5                                   | 33.3                          | 64.5 | 21.15        | 74.3 | 54.1                      | 71                            |
| 40—45.3                                 | 48.9                            | 75                                     | 26.4                          | 62.8 | 24.15        | 74.3 | 61.5                      | 81                            |

Из полученного конденсата винилформиат выделялся ректификацией. Температура кипения чистого винилформиата  $46-46.5^{\circ}$ ,  $d_{20}^{20}=0.9592$ . Анализ бромированием показал содержание винилового эфира около 99%.

Кроме винилформиата, сырой продукт реакции содержал ацетилен, ацетальдегид (в количестве около 5%) и не вошедшую в реакцию муравьиную кислоту.

Наличие ацетальдегида объясняется реакцией между образовавшейся при разложении муравьиной кислоты водой и виниловым эфиром.

Характерной особенностью винилформиата является его легкая омыляемость водой. Омыление винилформиата проводилось при нагревании с водой. Для реакции употреблялся небольшой (5%) избыток эфира над теоретическим. Компоненты реакции загружали в прибор, состоящий из круглодонной колбы, дефлегматора и змеевикового конденсатора, из которого пропускалась вода с температурой 20°. Конденсат проходил через водяной холодильник и поступал в приемник, охлаждаемый смесью твердой углекислоты в ацетоне. Реакционная смесь нагревалась в водяной бане до кипения. При этом отгонялась фракция с температурой кипения 20—21°. В колбе оставалась муравьиная кислота, которая очищалась затем ректификацией.

Результаты опытов приведены в табл. 16.

Таблица 16

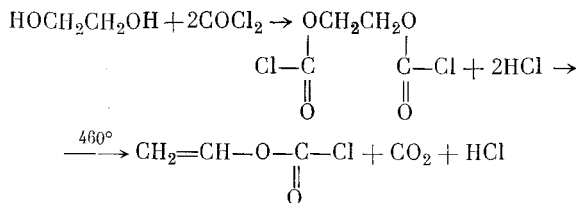
Гидролиз винилформиата

| Количество винилформиата, г | Количество воды, г | Полученное количество ацетальдегидной фракции, г | Выход, % от теории | Содержание ацетальдегида, % | Остаток в колбе, г | Отгонено муравьиной кислоты (в г) и анализ фракции (кислотность в %) |    |            |      |
|-----------------------------|--------------------|--|--------------------|-----------------------------|--------------------|--|----|------------|------|
|                             |                    |  |                    |                             |                    | I фракция  |    | II фракция |      |
|                             |                    |  |                    |                             |                    | г  | %  | г          | %    |
| 15.8                        | 3.75               | 8.31   | 90.6               | 98                          | 11.2               | 2.12   | 71 | 6.13       | 91.3 |

Из приведенных данных видно, что винилформиат легко реагирует с водой. Это свойство винилформиата может быть использовано для укрепления водной муравьиной кислоты с одновременным получением ацетальдегида (С. Ушаков, Е. Ростовский, И. Арбузова, Авт. свид. СССР 61643). Муравьиная кислота может служить в данном случае растворителем для винилформиата, что ускоряет реакцию.

Таким образом, было показано, что при соответствующих условиях винилформиат может быть получен парофазным методом с выходом до 80% и выше на муравьиную кислоту.

Винилхлорформиат получается реакцией этиленгликоля с фосгеном при температуре ниже 30° и пиролизе полученного соединения (этиленгликольдихлорформиата) при 460° (Амер. п. 2377085) по реакции



Винилхлорформиат имеет температуру кипения 68—69° и  $n_D^{25}=1.4042$ . При аналогичной реакции с пропиленгликолем получен метилвинилхлорформиат с температурой кипения 106°. При обработке спиртами винилхлорформиата на холоду, в присутствии концентрированной едкой щелочи или пиридина, получаются винилалкилкарбонаты (метил, этил, аллил, метилаллил) по реакции (Амер. п. 2384143)  $\text{CH}_2=\text{CHOCOCl} + \text{RON} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHOCOOR}$ . Таким образом, получается фенилвинилкарбонат с  $n_D^{20}=1.5033$ . Винилметилкарбонат (Амер. п. 2370549) был также получен

Температура кипения  $\alpha$ -метилвинилацетата  $96.6^\circ$  (748 мм). Температура замерзания  $-92.9^\circ$ ;  $n_D^{25} = 1.3975$ .

**Фторсодержащие виниловые эфиры.** Виниловые эфиры трифторуксусной кислоты получаются по парофазному методу в присутствии окиси цинка или кадмия (Амер. п. 2525530) или по жидкофазному методу в присутствии окиси ртути и олеума (Амер. п. 2436144, 2525526; Брит. п. 589197), например, смешивается 290 г трифторуксусной кислоты, 0.5 г гидрохинона (в качестве стабилизатора полимеризации), 15 г красной окиси ртути, 1 г сернокислой ртути (получаемой при смешении 14 г окиси ртути и 20 г серной кислоты и оставлении на ночь); через смесь пропускается очищенный ацетилен при непрерывном перемешивании смеси, сперва при комнатной температуре, затем при повышении температуры в течение  $\frac{1}{2}$  часа до  $35^\circ$ , в течение часа до  $45^\circ$  и в течение 5 час. до  $55-60^\circ$ . Через  $6\frac{1}{2}$  час. нагретая реакционная смесь оставляется на ночь, а затем перегоняется под вакуумом, причем дистиллят собирается в приемник, охлаждаемый смесью твердой углекислоты и ацетона. Полученный дистиллят фракционируется, и отбирается фракция, кипящая между  $39.5$  и  $40.5^\circ$ , представляющая собой винилтрифторацетат. Полученный эфир для удаления свободной кислоты отстаивается несколько дней над бикарбонатом натрия и вновь перегоняется. Винилтрифторацетат кипит при температуре  $40.5^\circ$ , его  $n_D^{25} = 1.3151$ ,  $d_4^{25} = 1.2031$ .

Жидкофазные реакции при атмосферном давлении были изучены для семи перфторкислот с различными катализаторами.\*

В качестве катализаторов применялись ртутные соли перфторкислот, а для удаления следов влаги вводилось необходимое количество ангидрида соответствующей перфторкислоты. В этих условиях были получены хорошие выходы виниловых эфиров при высокой и постоянной активности реакционной смеси по отношению к ацетилену, при минимальном образовании побочных продуктов. Перфтористые кислоты тщательно фракционировались перед винилированием. Ацетилен получался из небольших баллонов. Очистка ацетилена производилась пропусканием через воду и затем над твердым хлористым кальцием и твердым едким натром. Типичным синтезом этого типа является получение перфторбутирата (описание которого приводится ниже). В случае использования твердых перфторкислот (перфтороксаприновой и перфторциклогексанкарбоновой кислот) применялась довольно высокая температура реакции, для того чтобы расплавить кислоты ( $50-80^\circ$ ). Соответствующие перфтористые ангидриды могли быть заменены перфторуксусным.

Винилперфторбутират получался при нагревании перфтормасляной кислоты (1676 г) и красной окиси ртути (100 г) в трехлитровой колбе, снабженной трубкой для впуска газа, мешалкой, холодильником, соединенным с ловушкой с сухим льдом и счетчиком пузырьков, термометром и обогревающей рубашкой. После добавления 85 г перфтормасляного ангидрида обогревающая рубашка за енялась водяной баней. Ацетилен пропускался с максимальной скоростью до полной абсорбции в течение 8 час. при температуре  $30^\circ$ . После прекращения реакции на ночь ацетилен пропускался в течение второго восьмичасового периода.

После тщательного фракционирования сырого винилового эфира через колонку высотой 650 мм, наполненную стеклянными спиральками, было получено 1506 г (76%) винилперфторбутирата с температурой кипения  $78-79^\circ$  (744-751 мм) (табл. 17).

\* Reid, Godding, Boney, J. Polymer Sci., 28, 417 (1955).

Имеются указания на синтез по жидкофазному методу и других виниловых эфиров. Упомянется,\* что без серьезных затруднений винилпропанат и винилбутират могут быть получены при пропускании ацетиленовых соответствующих обезвоженных кислот в присутствии ртутных солей. Если жидкофазный метод синтеза в присутствии ртутного катализатора, указывалось выше, практически малоприменим для получения виниловых эфиров алифатических кислот, содержащих более двух атомов углерода. Так, например,\*\* взаимодействие ацетиленового газа с изомасляной кислотой в условиях обычного жидкофазного процесса без давления катализатор—фосфорнокислая ртуть в количестве 4%, температура кипения 60—98° протекает весьма медленно. Выход эфира через 4 часа составляет всего 3%. В этих же условиях присоединение ацетиленового газа к масляной кислоте происходит весьма энергично. Малая активность масляной и других жирных кислот в условиях жидкофазного синтеза, видимо, находится в связи со свойствами комплекса с катализатором, стабильностью, растворимостью и др. Парофазный синтез виниловых эфиров этих кислот протекает весьма эффективно.

Парофазный синтез винилбутирата\*\*\* осуществлен при использовании в качестве катализатора бутирата цинка, нанесенного на активированный уголь. Ацетилен подвергался герметической и щелочной очистке, сушке хлористым кальцием и силикагелем. Насыщение ацетиленом смеси масляной кислоты производилось в колбе, помещенной в термостат. Молярное соотношение ацетиленового газа и масляной кислоты составляло 1 и 9 : 1. Первая часть реакционной трубки служила подогревателем реактивов. Катализатор помещался во второй части трубки. Температура измерялась термометрами в нескольких точках катализатора. После выхода из контактной трубки реакционная смесь проходила через систему охлаждения (солевой смесью и твердой углекислотой) приемников и сорбционную систему (с жидким или твердым поглотителем) для окончательного улавливания несконденсировавшегося эфира. Время вытеснения реагентов в зоне катализатора составляло 1 сек. Контроль процесса осуществлялся путем: 1) установления концентрации кислоты в поступающей на контакт газовой смеси; 2) определения общего количества свободной и связанной кислотой поглощением раствором

очи в условиях, обеспечивающих полное омыление винилового эфира; 3) установления содержания винилового эфира в контактированной смеси адсорбцией эфира следующим анализом полученного раствора бромированием. Данных об эффективности при соотношении ацетиленового газа и масляной кислоты 9 : 1 (моль) за 17 час. работы катализатора приведены в табл. 18.

Таким образом, винилбутират может быть получен по парофазному методу с высоким выходом. Масляная кислота в условиях парофазного

Таблица 18

Синтез винилового эфира масляной кислоты

| испарения | Температура, °C              |                               | Степень полезного превращения кислоты, % |
|-----------|------------------------------|-------------------------------|--|
|           | при вводе на контактирование | в середине длины катализатора |  |
| 92—94     | 200                          | 240—250                       | 86—91                                    |

\* Н. Gibello. Les vinyliques d'aujourd'hui, Dunod, Paris, стр. 24 (1953).  
 \*\* Е. Ростовский и др., Изв. АН СССР, ОХН, № 11, 1379 (1957).  
 \*\*\* Е. Ростовский, А. Баринава, ЖПХ, 27, 1101 (1954).

Мономеры должны быть тщательно очищены перед полимеризацией и предохранены от влаги, которая их быстро гидролизует. Получены также виниловые эфиры карбоновой кислоты с предельным четырехуглеродным кольцом, содержащим не менее двух атомов фтора в кольце (например, тетрафтор, тетрафтормонохлор, метилтетрафтор, метилмонохлортрифторциклобутановая кислота). Лучшие результаты получаются с кислотой формулы

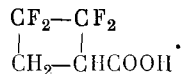


Таблица 17

Свойства виниловых эфиров перфторкислот

| Виниловые эфиры                          | Выход, % | Температура кипения |     | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | Формула  | Фтор, %   |         | Коэффициент омыления |         |
|--|----------|---------------------|-----|------------|------------|--|-----------|---------|----------------------|---------|
|  |          | °C                  | мм  |            |            |  | вычислено | найдено | вычислено            | найдено |
| Перфторацетат (трифторацетат) . . . . .  | 43       | 39                  | 747 | 1.3151*    | 1.203*     | $\text{C}_4\text{F}_3\text{H}_3\text{O}_2$       | 40.7      | 40.6    | 140                  | 140     |
| Перфторпропионат . . . . .               | 61       | 58                  | 745 | 1.3095     | 1.319      | $\text{C}_5\text{F}_5\text{H}_3\text{O}_2$       | 50.0      | 49.8    | 190                  | 190     |
| Перфторбутират . . . . .                 | 76       | 78—79               | 745 | 1.3089     | 1.418      | $\text{C}_6\text{F}_7\text{H}_3\text{O}_2$       | 55.4      | 55.2    | 240                  | 241     |
| Перфторвалерат . . . . .                 | 73       | 97—99               | 732 | 1.3116     | 1.493      | $\text{C}_7\text{F}_9\text{H}_3\text{O}_2$       | 59.0      | 59.4    | 290                  | 289     |
| Перфторкаприлат . . . . .                | 50       | 65—66               | 100 | 1.3115*    | 1.546      | $\text{C}_8\text{F}_{11}\text{H}_3\text{O}_2$    | 61.5      | 61.5    | 340                  | 340     |
| Перфторкаприлат . . . . .                | 38       | 53                  | 0.5 | 1.3176     | 1.707      | $\text{C}_{12}\text{F}_{19}\text{H}_3\text{O}_2$ | 66.8      | 66.8    | 540                  | 540     |
| Перфторциклогексан-карбоксилат . . . . . | 56       | 59                  | 45  | 1.3362     | 1.628      | $\text{C}_9\text{F}_{11}\text{H}_3\text{O}_2$    | 59.4      | 59.2    | —                    | —       |

Такие кислоты могут быть приготовлены нагреванием мономерного фторэтилена, не полимеризующегося при нагревании до 25° под давлением с производными непредельной карбоновой кислоты, содержащей метиленовую конечную группу, с последующим гидролизом продукта реакции. Так, тетрафторциклобутанкарбоновая кислота может быть получена при нагревании акрилонитрила с тетрафторэтиленом при 50—250° и гидролизе полученного 1-циано-2,2,3,3-тетрафторциклобутана. Для синтеза винилового эфира этой кислоты (Брит. п. 601807) смесь 238 г тетрафторциклобутанкарбоновой кислоты, 200 г бензола, 10 г сернокислой ртути, 10 г окиси ртути и 2 г гидрохинона обрабатывается ацетиленом при 50° в течение 15 час. при перемешивании. Полученная жидкость отфильтровывается и перегоняется под вакуумом. Виниловый эфир перегоняется при 58—60° (10 мм), его  $n_D^{25}=1.3780$ . Эфиры рассматриваемого типа полимеризуются обычным способом.

Виниловые эфиры кислот, содержащих три и более атомов углерода. Они могут быть получены методами, аналогичными методу жидкофазного синтеза винилацетата. Например, винилпропионат и винилметоксиацетат были получены в присутствии катализатора, состоящего из окиси ртути+комплекс трехфтористого бора и уксусной кислоты+40%-я водная фтористоводородная кислота (10 г+10 г+1 г), при температуре 34°. \*\*

\* Определение производилось при 25°.

\*\* N i c o d e m u s, PB 32936; L a n g e, PB 70428.



винилкапронат получался таким же образом. Катализатор содержал 15.7% цинккапроната на активированном угле.

Данные одного из опытов приведены в табл. 19. Длительность контакта была около 3.5 сек.

Температура кипения винилкапроната  $37^{\circ}$  (3 мм),  $n_D^{20}=1.4220$ ,  $d_{20}^{20}=0.8870$ .

Винилбутират (и винилдиэтилацетат) был также получен парофазным методом над смешанным цинк-кадмий-хром-ртутным катализатором (Герм. п. 2441962). Свойства полученного при этом мономерного винил-

Таблица 19

## Синтез винилкапроната

| Температура, $^{\circ}\text{C}$ | в зоне контакта |                             | Соотношение<br>ацетилен : кис-<br>лота (моляр-<br>ное) | Длитель-<br>ность<br>опыта,<br>час. | Выход, % от теории             |                                    |
|---------------------------------|-----------------|-----------------------------|--|-------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|
|                                 | в испарителе    | на входе<br>в сере-<br>дине |  |                                     | на пропу-<br>щенную<br>кислоту | на израсхо-<br>дованную<br>кислоту |
| 114                             | 191—193         | 240—241                     | 24.8 : 1   | 11.5                                | 85                             | 90.4                               |

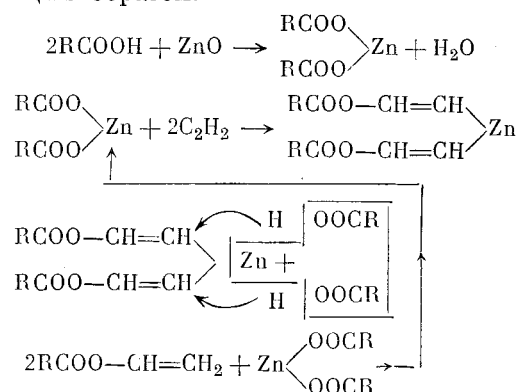
капроната: температура кипения  $116.5^{\circ}$ ,  $n_D^{20}=1.4110$ ,  $d_{20}^{20}=0.8994$ . Вязкость при  $20^{\circ}$  0.691 сп; азеотроп с водой кипит при  $96^{\circ}$ .

Для винилкротоната сообщаются данные:  $n_D^{20}=1.450$ ,  $d_{20}^{20}=0.941$ , вязкость при  $20^{\circ}$  0.687 сп. Растворимость в воде при  $20^{\circ}$  4.3%; азеотроп с водой кипит при  $91^{\circ}$ .

Виниловые эфиры алифатических кислот с 6 и 7 углеродными атомами были получены по парофазному методу синтеза над древесным углем, активированным уксуснокислым свинцом.\*

Виниловые эфиры оптически активных право- и левовращающих жирных кислот были получены Марвелом и др.\*\*

Виниловые эфиры высших жирных кислот легко получают при проведении реакции в жидкой фазе и под давлением с применением цинковых или кадмиевых солей органических кислот в качестве катализатора (Герм. п. 588352; Амер. п. 2066075). Реакция протекает следующим образом:



\* FJAT 935, 960.

\*\* Margvel и др., J. Am. Chem. Soc., 62, 3499 (1940).

синтеза реагирует с ацетиленом медленнее, чем уксусная. Например, при 200–210° при том же времени пребывания в зоне контактирования конверсия уксусной кислоты приближается к 100%, а конверсия масляной составляет лишь ~55%. Авторы полагают, что в соответствии с меньшей упругостью паров масляной кислоты увеличивается толщина молекулярной пленки на поверхности катализатора, что приводит к замедлению проникновения к катализирующей соли или комплексу. Капиллярная конденсация в пределе может совсем выключать из процесса отдельные участки катализатора. Полученный винилбутират представляет собой жидкость эфирного запаха с температурой кипения 115°,  $d_{20}^{20}=0.9315$ ,  $n_D^{20}=1.4120$ .

**Винилизобутират\*** синтезировался аналогичным образом. Соотношение ацетилена и кислоты контролировалось по температуре газовой смеси перед контактным аппаратом и составляло приблизительно 20

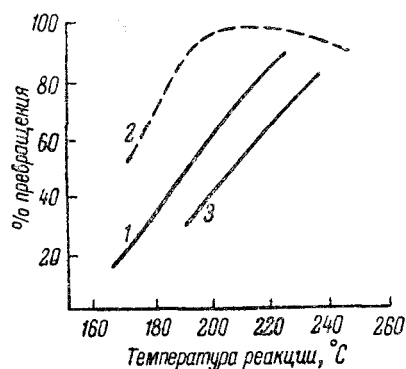


Рис. 20. Парофазный синтез винилизобутирата.

1 — процент превращения на пропущенную кислоту; 2 — процент превращения на израсходованную кислоту; 3 — процент превращения на пропущенную кислоту (н.-масляную).

мол.  $C_2H_2$  на 1 мол. кислоты. Катализатор готовился нанесением изомаслянокислого цинка на активированный уголь и содержал 20% цинкизобутирата. Время пребывания реагентов в зоне катализатора ~3.5 сек. Результаты опытов, проведенных при различных температурах, приведены на рис. 20.

По оси ординат отложено количество образовавшегося эфира. Кривая 1 характеризует скорость образования эфира при различных температурах. Кривая 2 соответствует реальному выходу винилизобутирата с учетом непрореагировавшей, уловленной в конденсате изомасляной кислоты. Кривая 3 характеризует соответствующие данные для н.-масляной кислоты. На кривой 2 имеется максимум для температур 200–210°, объясняемый

уменьшением выхода изобутирата за счет побочных реакций (образование этилиденowego эфира и его разложение, прямой распад кислоты), которые ускоряются при повышении температуры реакции. Приведенные данные показывают, что винилизобутират может быть получен по парофазному методу с высоким процентом выхода. Реакция протекает медленнее, чем с масляной кислотой, что связано, вероятно, с уменьшением толщины адсорбционной пленки в соответствии с большей упругостью пара у кислоты изостроения. Температура кипения винилизобутирата 104° при 760 мм,  $n_D^{20}=1.4056$ ,  $d_4^{20}=0.8915$ .

**Винилизовалерат** получался по аналогичной схеме при той же длительности контакта и молекулярном соотношении реагентов. Температура при входе в контактную зону составляла 204–207°, в середине длины слоя катализатора 240°. Выход винилизовалерата на пропущенную кислоту ~73%, на израсходованную ~93%. Температура кипения очищенного изовалерата 123.5° при 760 мм,  $n_D^{20}=1.4140$ ,  $d_4^{20}=0.8863$ .

\* Е. Ростовский, А. Барина, А. Волкова, Изв. АН СССР, ОХН, № 11, 1379 (1957).

По одному примеру, 5,8 г окиси цинка растворяется в 290 г н.-валериановой кислоты. Раствор разбавляется 290 г толуола и обрабатывается газовой смесью, состоящей из 2 ч. ацетилена и 1 ч. азота в автоклаве при температуре 180° и давлении 20 ат. Ацетилен добавляется во время реакции в течение 20 час., по мере его поглощения, для поддержания давления. После охлаждения реакционной массы твердый цинквалерианат отфильтровывается, а фильтрат подвергается дробной перегонке. Получается от 30 до 80% винилвалерианата, кипящего при температуре 134°. При получении винилпальмитата окись цинка растворяется в пальмитиновой кислоте. Образовавшаяся вода удаляется нагреванием в вакууме, после чего масса обрабатывается в автоклаве смесью ацетилена с азотом (2 : 1) при температуре 160° и давлении 15—20 ат в течение 5 час. Скорость винилирования и выход эфира неустойчивы, что в значительной степени зависит от наличия различных примесей и метода получения катализатора. Этот метод подвергался в дальнейшем детальному изучению.\* Опубликовано подробное описание синтеза винилстеарата и винилолеата.\*\*

Винилстеарат получался из стеариновой кислоты и ацетилена со стеаратом цинка в качестве катализатора.

Исходная стеариновая кислота содержала около 95% чистой стеариновой кислоты и 5% пальмитиновой кислоты. Образцы имели йодное число меньше единицы и были пригодны для винилирования без дальнейшей очистки. С практической точки зрения важной особенностью стеариновой кислоты является отсутствие в ней ненасыщенных многоосновных жирных кислот (эфиры которых являются ингибиторами) и низкое содержание ненасыщенных одноосновных кислот.

Винилолеат в том случае, когда он присутствует в количестве более 10%, также является ингибитором полимеризации винилстеарата.

Катализатор (стеарат цинка) практически не содержал никаких солей ненасыщенных жирных кислот, и имелись только следы свободной кислоты. Ацетилен применялся обычный, технический, из баллонов с ацетоном.

Реактором служил автоклав из нержавеющей стали емкостью около 25 л, снабженный мешалкой якорного типа, делающей 300 об./мин., предохранительным клапаном и трубкой для продувки. Оборудование было рассчитано на максимальное рабочее давление ~200 ат и максимальную рабочую температуру 250°. Контроль за температурой обеспечивался с помощью термпар, размещенных в самом автоклаве. Медь и ее сплавы были строго исключены. Трубка для продувки была присоединена через Т-образный вентиль прямо к линии поступления ацетилена. Третий отвод Т-образного вентиля давал возможность получать образцы реакционной смеси во время процесса. Все наружные линии и вентили обогревались паром для предохранения от затвердевания стеарата цинка.

Между автоклавом и регулятором давления помещалась ловушка, которая охлаждалась до температуры 5—8° для возможно более полного удаления ацетона. Автоклав подогревался до температуры 90—100° и загружался 7680 г (27 мол.) стеариновой кислоты и 1120 г (1.77 мол., 6.5 мол.%) стеарата цинка. Загрузка рассчитывалась таким образом, чтобы наполнить автоклав на 65% емкости при температуре винилирования.

\* Carpenter, FIAT, Final Report, 935; PB 52163 (1946); J. Copenhagen, M. Bigelow. Acetylene and Carbon Monoxide Chemistry. Reinhold (1949).

\*\* Graig, Kleinschmidt и др., Ind. Eng. Chem., 49, 1702 (1955).

После загрузки автоклав закрывался и герметичность испытывалась подачей сухого азота при  $\sim 20$  ат, затем азот выпускался и автоклав промывался азотом при  $\sim 15$  ат с последующими двумя промывками пропаном при  $\sim 7$  ат, после чего давление спускалось. Содержимое нагревалось до  $165^\circ$  при перемешивании, и автоклав заполнялся пропаном до давления  $\sim 15$  ат. Смесь газов, содержащая 65% ацетилена, предварительно проверялась на взрывчатость при температуре винилирования. В указанных условиях винилирование заканчивалось в течение  $\sim 9.5$  час.

Реакция контролировалась путем определения кислотного числа образцов, взятых через лаз. Винилирование прекращалось, когда оставалось от 3 до 5% непрореагировавшей стеариновой кислоты (кислотное число от 4 до 8). При попытке дойти до более высокой конверсии получался продукт, который имел желтый цвет, сильный, резкий запах и содержал ингибирующие примеси (вероятно, виниловые эфиры ненасыщенных карбоновых кислот). Продукт с более низкой конверсией стеариновой кислоты легче трудно очищался, так как требовалась специальная техника для удаления непрореагировавшей стеариновой кислоты. Когда кислотное число стало до 8, нагревание и перемешивание прекращалось, давление в автоклаве спускалось и автоклав продувался азотом. Реакционная смесь нагревалась до  $120^\circ$ , выгружалась и фильтровалась для удаления катализатора. Выход сырого стеарата составлял 5860 г. Катализатор для извлечения винилстеарата дважды экстрагировался 10 л ацетона. Конверсия стеариновой кислоте составляла 97% от теории. Средний выход сырого винилстеарата составлял 94.1%. Экстрагированный катализатор дважды возвращался в повторный цикл, не оказывая никакого действия на выход (табл. 20).

Таблица 20

## Синтез винилстеарата

| Продолжительность<br>реакции, час. | Выход, %         |  |   | Йодное число<br>чистого про-<br>дукта (теоре-<br>тическое<br>81.7) |
|------------------------------------|------------------|--|---|--|
|                                    | сырой<br>продукт | однократная<br>перегонка<br>(технический<br>продукт) | перекристал-<br>лизованный<br>(чистый<br>продукт) |  |
| 7.5                                | 94.6             | 84.4   | 67.0  | 81.2   |
| 9.0                                | 94.8             | 86.0   | 68.4  | 80.0   |
| 8.75                               | 97.1             | 88.5   | 68.0  | 78.7   |
| 8.25                               | 97.0             | 87.7   | 68.2  | 78.1   |
| 13.5                               | 93.5             | 85.8   | 70.0  | 79.2   |
| 16.0                               | 93.0             | 83.6   | 67.6  | 79.2   |
| 26.5                               | 87.5             | 76.0   | 61.6  | 79.0   |
| 10.25                              | 91.5             | 82.5   | 61.8  | 79.9   |
| 13.0                               | 94.8             | 84.6   | 70.2  | 77.8   |
| 8.25                               | 94.9             | 84.3   | 70.2  | 78.7   |
| 9.5                                | 95.8             | 83.8   | 69.5  | 78.9   |
| Среднее . . . 11.77                | 94.0             | 84.3   | 67.5  | 79.1   |

Чистый винилстеарат был белым, воскоподобным, твердым веществом, цветным в расплавленном состоянии, коэффициент рефракции  $1.360 \pm 0.0002$  ( $55^\circ$ ), йодное число от 78.1 до 81.2. Химический анализ был недостаточным для установления чистоты, потому что не опре-

деляемое аналитически количество ингибитора могло совершенно затормозить полимеризацию. Более чувствительное испытание на чистоту было основано на определении скорости полимеризации. Изучение полимеризации винилстеарата в массе показало, что присутствие ингибитора могло быть обнаружено по форме кривой, полученной при нанесении процента полимеризации по отношению ко времени (измеренного по коэффициенту рефракции). Образцы винилстеарата, содержащие 0.25% перекиси бензоила, при нагревании в атмосфере азота при температуре  $70 \pm 2^\circ$  достигают показателя рефракции при температуре  $55^\circ$  1.4540 и не показывают никакого периода индукции. Те образцы, которые имели период индукции, обычно не достигали указанного коэффициента рефракции за время испытания.

Полимеризация в массе проводилась при перемешивании образца весом 6 г, содержащего 0.25 вес.% перекиси бензоила, при температуре  $70 \pm 2^\circ$  в атмосфере азота. Полимеризация контролировалась путем измерения показателя рефракции.

Сырой и технический винилстеарат содержал значительное количество винилпальмитата, отсутствующего в чистом винилстеарате.

Примененная авторами техническая олеиновая кислота содержала от 4 до 5% ненасыщенных многоосновных кислот, некоторое количество

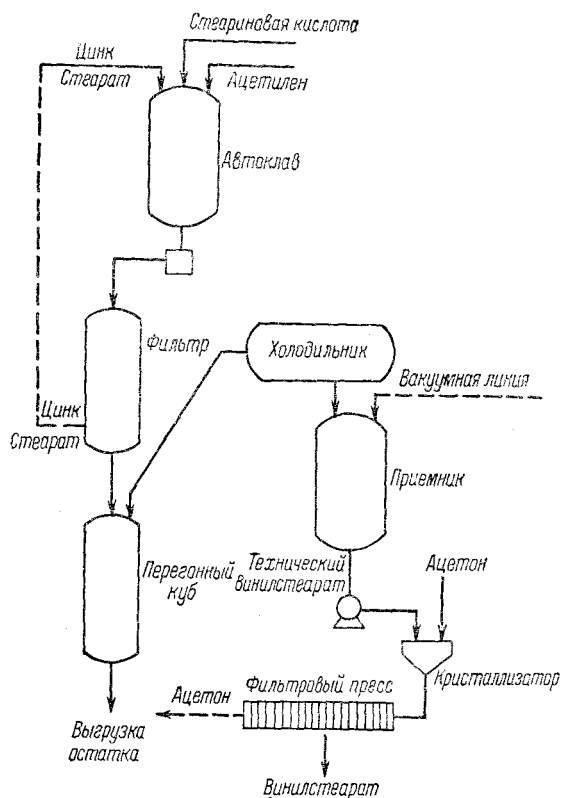


Рис. 21. Схема производства виниловых эфиров жирных кислот.

элаидиновой кислоты и ненасыщенные кислоты  $C_{14}-C_{16}$ . Для очистки олеиновой кислоты была принята низкотемпературная (от  $-55$  до  $-50^\circ$ ) кристаллизация из ацетона (удаление ненасыщенных многоосновных кислот). Однократная кристаллизация дала олеиновую кислоту, содержащую от 0.8 до 1.2 ненасыщенных многоосновных кислот со средним выходом 77%.

Винилирование кристаллизованной олеиновой кислоты производилось методом, описанным выше для стеариновой кислоты. Катализатор был приготовлен из ацетата цинка и кристаллизованной олеиновой кислоты. Смесь из 2000 г кристаллизованной олеиновой кислоты, 480 г ацетата цинка и 350 мл толуола нагревалась при перемешивании, причем вода и уксусная кислота удалялись отгонкой в виде азеотропа. Остаток смешивался с 5800 г кристаллизованной олеиновой кислоты и загружался в автоклав. Винилирование производилось до кислотного числа от 5 до 10.

Катализатор удалялся фильтрованием, и сырой винилолеат перегонялся при 0.5—1 мм. Получался технический винилолеат со средним выходом 85% на перекристаллизованную олеиновую кислоту. Так как винилолеат полимеризуется значительно труднее, чем винилстеарат, то в этом случае оказалась возможной фракционированная перегонка, хотя при температуре выше 210—220° получались продукты с более высоким кислотным числом. В результате был получен перегнанный (чистый) винилолеат со средним выходом 57%. Сравнительно низкие выходы получались в связи с образованием больших головных погонов, содержащих заметное количество виниловых эфиров более низкомолекулярных ненасыщенных кислот. Выход и свойства продуктов, полученных при винилировании, приведены в табл. 21.

Таблица 21

## Синтез винилолеата

| Продолжительность реакции, час. | Выход, %      |                                 |                                    | Свойства чистого полимера             |            |                                  |
|---------------------------------|---------------|---------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|------------|----------------------------------|
|                                 | сырой продукт | перегнанный технический продукт | фракционированный (чистый) продукт | температура кипения, °С               | $n_D^{30}$ | йодное число (теоретическое 165) |
| 9                               | 95.0          | 88.4                            | 64.1                               | { 135 при 0.2 мм,<br>164 при 1 мм }   | 1.4538     | 166                              |
| 9                               | 96.0          | —                               | 54.5                               | { 140 при 0.5 мм,<br>167 при 1.4 мм } | 1.4538     | 163                              |
| 8                               | 99.0          | —                               | 62.0                               | { 139 при 0.5 мм,<br>169 при 1.6 мм } | 1.4533     | 163                              |
| 7.25                            | 97.8          | 89.0                            | 58.3                               | { 132 при 0.2 мм,<br>156 при 0.7 мм } | 1.4534     | 164                              |
| 4                               | 99.0          | 78.6                            | 50.0                               | { 135 при 0.3 мм,<br>140 при 0.4 мм } | 1.4536     | 160                              |
| 7.5                             | 97.4          | 85.3                            | 57.4                               | —                                     | 1.4536     | 163.5                            |

Схема производства винилстеарата и других эфиров высших жирных кислот представлена на рис. 21.

Аналогичным образом получается виниловый эфир кислот таллового масла, который находит применение в качестве синтетического высыхающего масла в лаковой промышленности. Талловое масло является побочным продуктом в целлюлознобумажном производстве и состоит главным образом из смешанных эфиров жирных кислот и кислот канифоли. Винилирование таллового масла осуществляется в присутствии окиси цинка (2%) в стальной колонке при температуре до 200°. В колонку пропускается смесь ацетилен и азота при атмосферном или повышенном давлении (Амер. п. 2238365, 2298078). Винилирование продолжается два дня и более. Получаемый продукт представляет собой смесь мономеров и их низших полимеров. Этот продукт известен в Германии под названием «люмитол».

Очистка виниловых эфиров высших жирных кислот от различных примесей представляет собой весьма сложную задачу и требует применения ряда операций (перегонка, фракционирование, кристаллизация и пр.). Следует поэтому упомянуть об одном методе очистки, использующем образование комплексных соединений сложных виниловых эфиров

с мочевиной. Такие кристаллические комплексы образуются лишь с алифатическими соединениями с прямой цепью, не содержащими разветвлений и циклов.\* В частности, чистые винилпеларгонат, лаурат, пальмитат и стеарат \*\* легко образуют комплексные соединения с мочевиной с выходом 56—99%. Комплексы представляют собой легко фильтрующиеся кристаллические вещества. Легкость образования и стабильность комплексов мочевины снижается с уменьшением длины цепи органического соединения с прямой цепью, вследствие чего посторонние примеси, состоящие из соединений с меньшей длиной цепи, будут оставаться в растворе, из которого осаждается комплексное соединение с мочевиной. К таким примесям относятся, например (для винилпеларгоната), дивиниловые эфиры двухосновных кислот (адипиновой, глутаровой), не изменяющиеся даже после повторной перегонки и вследствие своей полифункциональности ведущие к образованию нерастворимых, пространственно связанных полимеров, а также ингибиторы и другие примеси. В качестве типичного примера можно привести получение комплекса винилпальмитат—мочевина:\*\*\* 5 г винилпальмитата с йодным числом 87.9 и 15 г мочевины растворяется в 100 мл метанола при слабом нагревании.

Осаждение комплекса начинается при еще теплом ( $\sim 50^\circ$ ) растворе. Раствор охлаждается сперва до комнатной температуры, и выпавший комплекс (10.6 г) отфильтровывается. Затем раствор охлаждается до  $5^\circ$ , и дополнительно выпавший осадок (4.3 г) вновь отфильтровывается. Общий выход кристаллического продукта составляет 75%. Таким же образом получают и другие комплексы мочевины с виниловыми эфирами высших жирных кислот, например винилпеларгонатом (выход 56%), виниллауратом (61%), винилстеаратом (70%). При получении комплекса с винилстеаратом для получения гомогенного раствора к метанолу добавляется 10—20% изопропилового спирта. Отношение мочевины к виниловому эфиру в комплексе составляет 3:1. Для получения большего выхода комплекса ( $\sim 85\%$ ) соотношение мочевины к эфиру в реакции должно быть 5:1.

**Виниловые эфиры ароматических и циклических кислот.** О виниловых эфирах ароматических карбоновых кислот (кроме винилбензоата) до последнего времени было известно очень немного. Лишь сравнительно недавно (1956 г.) появились сведения о синтезе ряда виниловых эфиров различных ароматических и гетероциклических кислот.

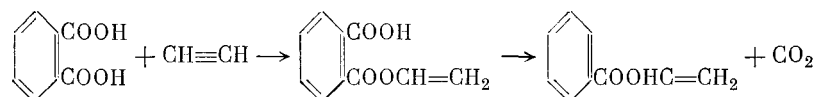
Винилбензоат может быть получен путем взаимодействия ацетилен с бензойной кислотой в присутствии солей ртути, цинка или кадмия в жидкой или газовой фазе (Амер. п. 2066075, 2245131, 2339066, 2342463; Герм. п. 589970, FJAT 935). Например, парогазовая смесь из 3000 л ацетилена, 100 л азота и 3640 л паров бензойной кислоты пропускается в течение часа при температуре  $280^\circ$  над 10 л катализатора, состоящего из уксуснокислого кадмия, нанесенного на пемзу. В результате получается 3380 г винилбензоата. Указывается также, что винилбензоат может быть получен путем пропускания смеси паров фталевой кислоты или фталевого ангидрида с ацетиленом в присутствии небольшого количества воды над катализатором (Фр. п. 879715), состоящим из гидроокиси алюминия, углекислого цинка и уксуснокислого кадмия, при температуре  $320^\circ$ . При этом не получается, как это можно было бы ожидать, виниловых

\* Ann., 565, 204 (1949); Ind. Eng. Chem., 42, 1300 (1950).

\*\* S w e r n и др., J. Am. Chem. Soc., 70, 2334 (1948).

\*\*\* S w e r n, P o r t, J. Am. Chem. Soc., 74, 1738 (1952).

эфиров фталевой кислоты, а образуется только винилбензоат. В этой реакции, по-видимому, образуется в виде нестабильного промежуточного продукта моновинилфталат:



Синтез винилбензоата в паровой фазе описан Ростовским и Бариновой.\* Методика синтеза была аналогична примененной этими авторами для получения винилбутирата. Температура испарителя поддерживалась на более высоком уровне, соответственно упругости паров бензойной кислоты. Помимо приведенных для винилбутирата аналитических определений по пробам из реакционной паровой фазы, проводились определения по окончании опыта суммарно, по количеству испарившейся кислоты и по анализу всего полученного конденсата. Соотношение реагентов варьировалось в широких пределах. Результаты опытов показали, что при образовании винилбензойного эфира увеличение температуры реакции и времени пребывания реагентов в зоне катализа снижают степень полезного превращения бензойной кислоты (табл. 22).

В этих опытах степень разложения бензойной кислоты находилась приблизительно в пределах 30—50%. Отрицательное влияние повышенной температуры выявляется гораздо более резко при катализаторах меньшей активности, однако необходимость усиления нагрева являлась обычно следствием меньшей активности катализатора.

Опыты показали далее, что при контактной термообработке бензойной кислоты в условиях, исключающих образование винилового эфира, может иметь место значительное разложение кислоты. Так, например, при пропускании паров бензойной кислоты в смеси с азотом над катализатором (цинкбензоат на активированном угле) и длительности контактирования около 20 сек. разложилось ~85% пропущенной кислоты.

Учет температуры реакции, времени пребывания реагентов в зоне катализа и повышения активности катализатора дал возможность значительно улучшить выход эфира. Полезное превращение кислоты в начальный период работы катализатора может составлять около 90%.

Из приведенных данных табл. 23 видно, что процент разложения бензойной кислоты в этих условиях был небольшим.

Винилбензоат представляет собой жидкость приятного эфирного запаха с температурой кипения при 10 мм 83°,  $d_4^{20}=1.0678$ ,  $n_D^{20}=1.5260$ . Приведенные выше данные позволяют заключить, что виниловые эфиры,

Таблица 22

Парофазный синтез винилового эфира бензойной кислоты

| Температура реакции, °С |                                  | Время пребывания, сек. | Выход эфира в расчете на перасходованную кислоту, % от теории |
|-------------------------|----------------------------------|------------------------|---|
| вход на контакт         | середина длины слоя катализатора |                        |   |
| 250—260                 | 300                              | 3                      | 70  |
| 250—260                 | 300                              | 6                      | 52  |
| 255—275                 | 300                              | 6                      | 52  |
| 250—280                 | 300                              | 6                      | 47  |

\* Е. Ростовский, А. Барина, ЖПХ, 27, 1101 (1954).



как правило, более термостабильны в присутствии катализатора, чем соответствующие кислоты.

Из опытных данных следует также, что условия, вызывающие замедление реакции присоединения кислоты к ацетилену (например, снижение активности катализатора, разбавление среды инертным газом), способствуют развитию реакции распада кислоты.

Таблица 23  
Оптимальные условия парофазного синтеза винилбензоата

| Температура в зоне катализа, °C |                                  | Время пребывания, сек. | Степень конверсии кислоты, % | Выход эфира, % от теории |                            |
|---------------------------------|----------------------------------|------------------------|------------------------------|--------------------------|----------------------------|
| вход на контакт                 | середина длины слоя катализатора |                        |                              | на пропущенную кислоту   | на израсходованную кислоту |
| 250                             | 280—290                          | 3                      | 97                           | 90                       | 92                         |

Винилбензоат производится в промышленном масштабе. В частности, в Людвигсгафене (Германия) винилбензоат производился по технической схеме, аналогичной упомянутым выше для производства винилацетата в Хехсте и Бургхаузене. Парофазный синтез осуществлялся при температуре от 250 до 320° над катализатором, состоящим из цинкбензоата или смеси бензоата кадмия и сульфата аммония на пемзе.\*

Изучение синтеза виниловых эфиров ряда ароматических и гетероциклических кислот путем прямого винилирования было выполнено Гопфом и Люсси.\*\* Авторы изучали синтез пяти групп кислот RCOOH, где R: 1) незамещенный ароматический остаток, 2) хлорзамещенный ароматический остаток, 3) фенольный остаток, 4) азотсодержащий ароматический остаток, 5) гетероциклический остаток.

Прямое винилирование всех кислот в большинстве случаев осуществлялось в условиях, близких к описанным Реппе (Герм. п. 589970), в присутствии цинкового катализатора под давлением. Для винилирования применялся автоклав из стали V4A емкостью 2 л с газовым обогревом и перемешиванием, осуществляемым с помощью магнитной мешалки. Кислота сплавлялась приблизительно с 2% окиси цинка, расплав смешивался с двойным количеством разбавителя (ксилол), и реакционная масса обрабатывалась сжатым ацетиленом при температуре 180—230° в течение нескольких часов.

Оказалось, что незначительная влажность мешает реакции. При высокой температуре реакции образовавшийся вначале сложный виниловый эфир омыляется следами воды с выделением ацетальдегида, при дальнейшем уплотнении которого снова образуется вода. Таким образом, ацетилен расходуется на побочные реакции. Добавлением уксусного ангидрида можно устранить этот недостаток. При этом расплавление карбоновой кислоты перед винилированием делается излишним.

Дальнейшая обработка продукта совершается путем фракционированной дистилляции. Жидкие виниловые эфиры при этом не всегда получаются в чистом виде. Там, где дистилляция оказывалась невозможной

\* Platzer, Mod. Plast., 28, 113, 167 (1950).

\*\* Hopff, Lussi, Makromol. Chem., 18—19, 227 (1956).

из-за высокой точки кипения винилового сложного эфира, она заменялась адсорбционной очисткой путем пропускания через колонку с насадкой из поверхностноактивных веществ.

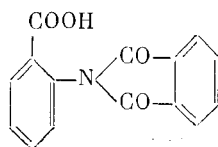
Виниловые сложные эфиры карбоновых кислот с незамещенным ароматическим остатком получались с хорошим выходом. Карбоновые кислоты с хлорзамещенным ароматическим остатком ведут себя как незамещенные. Однако наблюдается отклонение от нормы, если галоид связан слабо. Попытки винилировать 1-хлорантрахинон-2-карбоновую кислоту оказались безуспешными, так как органическая цинковая соль обменивается с исходным продуктом с образованием каталитически неактивного хлористого цинка.

Попытка получить виниловый сложный эфир салициловой кислоты, *n*-оксибензойной кислоты и 2,3-оксинафтойной кислоты прямым винилированием не удалась, так как эти карбоновые кислоты при условиях реакции быстро декарбоксилируются.

Ацетоксибензойные кислоты могут быть непосредственно винилированы ацетиленом, хотя выходы малы вследствие побочных реакций. Метоксибензойные кислоты так же хорошо винилируются, как незамещенные или галогенированные бензойные кислоты.

Свободные аминобензойные кислоты не могут быть непосредственно винилированы.  $\text{NH}_2$ -группы совершенно останавливают реакцию, что, однако, не может быть отнесено за счет их основности, так как виниловый эфир более основной *n*-диметиламинобензойной кислоты можно синтезировать указанным методом. Во всяком случае при прямом винилировании наступает частичное декарбоксилирование и наряду с виниловым эфиром получается диметиланилин. Выход соответственно невелик и перевинилирование вследствие мягких условий реакции оказывается более приемлемым.

Виниловые эфиры ацетиламинобензойных кислот не были получены, но фталимидобензойная кислота легко винилируется:



Фуран-2-карбоновая кислота и тиофен-2-карбоновая кислота винилируются легко. Никотиновая кислота винилируется с очень малым выходом эфира. В виде примера приводится описание получения некоторых виниловых эфиров.

Виниловый эфир *n*-диметиламинобензойной кислоты: 69 г (0.42 моля) *n*-диметиламинобензойной кислоты, 2 г окиси цинка, 100 мл ксилола и 10 мл уксусного ангидрида — загружается в автоклав после пятикратного промывания автоклава азотом, затем подается давление (20 ат азота + 14 ат ацетилен), смесь нагревается до 230—240° и выдерживается при этой температуре в течение 20 мин. После охлаждения реакционная смесь фильтруется, и прозрачный темный раствор дистиллируется при разрежении, создаваемом водоструйным насосом. Сначала при 30—60° перегоняется ксилол и уксусный ангидрид, затем при 70—80° (11 мм) отгоняется 8 г диметиланилина. Далее перегонка идет в высоком вакууме. При 130—140° (0.1 мм) перегоняется 26.5 г кристаллического продукта. Выход составляет 33% от теории.

После четырехкратной перекристаллизации из водно-спиртового раствора виниловый эфир *n*-диметиламинобензойной кислоты имеет температуру плавления 68.5—69.5°.

**Виниловые эфиры дикарбоновых кислот.** Моновинильные и дивинильные эфиры дикарбоновых кислот, по литературным данным, плохо получаются прямым винилированием.\* Попытка прямого винилирования ацетиленом янтарной кислоты и ряда других дикарбоновых кислот не увенчалась успехом. Дивиниловые эфиры некоторых дикарбоновых кислот были получены при реакции натриевых солей этих кислот с винилхлорформиаом (Амер. п. 2472434). Реппе указывает на получение им этилвинилфталата прямым винилированием моноэтилфталата, однако этот результат не мог быть воспроизведен другими исследователями. Фталевая кислота при винилировании отщепляет воду и переходит во фталевый ангидрид. В присутствии воды в специальных условиях винилирования образуется, как указывалось выше, винилбензоат. Гопфу и Люсси впервые удалось получить виниловые эфиры некоторых дикарбоновых кислот, хотя и с очень малым выходом. Для этого авторы осуществляли реакцию с малым количеством растворителя и при относительно высокой температуре (250°). Так были получены не описанные ранее моно- и дивинил-изофталат, метилвинилтерефталат, моно- и дивинилтерефталат.

Виниловые эфиры изофталевой кислоты синтезировались следующим образом: 70 г (0.42 мол.) изофталевой кислоты, 3 г окиси цинка, 70 мл ксилола и 20 мл уксусного ангидрида обрабатывались вышеописанным образом с ацетиленом в течение 30 мин. при 245°. Продукт реакции фильтровался и после двукратного взбалтывания с насыщенным раствором бикарбоната натрия высушивался под вакуумом. Оставшийся продукт перегонялся при 0.1 мм. При 120—125° перегонялось 12 г белого продукта. После трехкратной перекристаллизации из водно-спиртового раствора дивинилизофталат имеет температуру плавления 59—60°. Выход составляет 13% от теории.

Моновиниловый сложный эфир осаждается уксусной кислотой из раствора бикарбоната натрия. Он может быть перекристаллизован из большого количества воды или из смеси бензол—лигроин. Его температура плавления 146—147.5°. Количество образующегося моновинилового эфира меняется с количеством добавленного растворителя и окиси цинка, хотя выход при применении большего объема растворителя остается очень низким. Условия и результаты опытов Гопфа и Люсси по синтезу виниловых эфиров ароматических и дикарбоновых кислот приведены в табл. 24.

Виниловый эфир абиетиновой кислоты, а также канифольных кислот гидрированной канифоли получается (Брит. п. 687522) при взаимодействии с ацетиленом под давлением в присутствии ртутных, цинковых или кадмиевых солей карбоновой кислоты в качестве катализатора. Из продуктов реакции винилабиетат выделяется путем дистилляции. С целью получения заменителя высыхающего масла применялось нагревание при 300°.\*\*

Получение сложных виниловых эфиров путем ацилирования энольной формы ацетальдегида осуществляется таким же образом, как это было указано в отношении винилацетата (см. стр. 8).

\* Ziegler, *Preparative Org. Chem.*, 36, 1, 24 (1948); C. Schildknecht, *Vinyl and Related Polymers*, New York, стр. 382 (1952).

\*\* R e p p e, PB 40837.

Таблица 24

## Синтез виниловых эфиров ароматических кислот

| Наименование кислоты             | % относительно карбоновой кислоты |        |                   | Температура реакции, °C | Продолжительность реакции, час. | Выход, % от теории         |
|----------------------------------|-----------------------------------|--------|-------------------|-------------------------|---------------------------------|----------------------------|
|                                  | ZnO                               | кислот | уксусный ангидрид |                         |                                 |                            |
| Изойная . . . . .                | 2                                 | 200    | 16                | 225                     | 25                              | 61                         |
| Голуоловая . . . . .             | 2                                 | 150    | 10                | 245                     | 15                              | 77                         |
| Голуоловая . . . . .             | 2.5                               | 100    | 20                | 245                     | 15                              | 40                         |
| Дифенилкарбоновая . . . . .      | 3                                 | 100    | 10                | 235                     | 20                              | 70                         |
| 2-Нафтойная . . . . .            | 3.5                               | 115    | 17                | 240                     | 30                              | 70                         |
| 3-Нафтойная . . . . .            | 3                                 | 200    | 7                 | 230                     | 20                              | 70                         |
| o-Хлорбензойная . . . . .        | 2.5                               | 130    | 13                | 210—220                 | 60                              | 80                         |
| m-Хлорбензойная . . . . .        | 4                                 | 130    | 15                | 235                     | 25                              | 52                         |
| p-Хлорбензойная . . . . .        | 2                                 | 100    | 8                 | 230                     | 25                              | 75                         |
| 4,5-Тетрахлорбензойная . . . . . | 2.5                               | 250    | 40                | 230                     | 25                              | 82                         |
| Детилсалициловая . . . . .       | 3.3                               | 110    | 22                | 230                     | 25                              | 43                         |
| Ацетоксибензойная . . . . .      | 4                                 | 200    | 20                | 230                     | 20                              | 35                         |
| Метоксибензойная . . . . .       | 4                                 | 130    | 20                | 230                     | 25                              | 62                         |
| Писовая . . . . .                | 2                                 | 200    | 8                 | 190                     | 60                              | 62                         |
| 5-Триметоксибензойная . . . . .  | 2.5                               | 160    | 25                | 220                     | 35                              | 70                         |
| Диметиламинобензойная . . . . .  | 3                                 | 145    | 14.5              | 235                     | 20                              | 33 + 16%<br>диметиланилина |
| o-Фталимидобензойная . . . . .   | 2.7                               | 200*   | 13                | 230                     | 15                              | 40                         |
| m-Фталимидобензойная . . . . .   | 3                                 | 200*   | 30                | 235                     | 20                              | 71                         |
| Уран-2-карбоновая . . . . .      | 2.5                               | 250    | 20                | 230                     | 25                              | 59                         |
| Дифен-2-карбоновая . . . . .     | 3                                 | 150    | 24                | 230                     | 25                              | 67                         |
| Никотиновая . . . . .            | 3.2                               | 240    | 16                | 235                     | 30                              | 15                         |
| Монометилтерефталевая . . . . .  | 4.3                               | 140    | 21                | 230                     | 20                              | 76                         |
| Изофталевая . . . . .            | 4.3                               | 100    | 28                | 245                     | 30                              | 13                         |
| Терефталевая . . . . .           | 4                                 | 400    | 30                | 250                     | 25                              | Очень<br>небольшой         |

Ацилирование осуществляется ангидридами и хлорангидридами соответствующих кислот, в среде органических третичных оснований.\*\* Ацилирование ангидридами дает невысокие выходы. При ацилировании хлорангидридами во всех случаях получаются сложные виниловые эфиры с высокими выходами. Наилучшие результаты были получены при осуществлении реакции в среде пиридина. Хиолин весьма бурно реагирует с хлорангидридами и (в некоторых случаях) вызывает осмоление ацетальдегида. Применение диметиланилина не имеет преимуществ по сравнению с пиридином. Результаты опытов по ацилированию ангидридами приведены в табл. 25.

Все опыты проводились при соотношении ацетальдегида к ангидриду и амину как 0.5 : 1 : 3. Ангидрид стеариновой кислоты не реагировал ни в указанных условиях, ни при их изменении.

Данные по ацилированию хлорангидридами представлены в табл. 26.

Таким образом, ацилирование энольной формы ацетальдегида имеет общее значение. Авторами также была проведена аналогичная реакция между масляным ангидридом и хлористым ацетилом в среде пиридина.

\* Растворитель вместо кислоты — бензол.

\*\* А. Сладков, Г. Петров. ЖОХ, 24, 450 (1954).

Т а б л и ц а 25

## Ацилирование ангидридами

| Ангидрид    | Среда             | Выход эфира, % от теории |                  |
|-------------|-------------------|--------------------------|------------------|
|             |                   | с ацеталь-дегидом        | с параль-дегидом |
| Пропионовый | Хинолин . . . . . | 29                       | 22               |
|             | Диметиланилин . . | 27                       | —                |
|             | Пиридин . . . . . | 16.5                     | —                |
| Масляный    | Хинолин . . . . . | 25                       | 16               |
|             | Диметиланилин . . | 32                       | —                |
|             | Пиридин . . . . . | 14                       | —                |

Т а б л и ц а 26

## Ацилирование хлорангидридами

| Хлорангидрид кислоты         | Выход эфира, % от теории | Температура кипения, °C |                     | $d_4^{20}$   |                     | $n_D^{20}$   |                      |
|------------------------------|--------------------------|-------------------------|---------------------|--------------|---------------------|--------------|----------------------|
|                              |                          | найдено                 | литературные данные | найдено      | литературные данные | найде-но     | литера-турные данные |
| Валериановой . . . .         | 78                       | 134 (760)               | 133—134             | 0.9080       | —                   | 1.4170       | —                    |
| Капроновой . . . . .         | 77                       | 162 (760)               | 165—170             | 0.8832       | 0.8837              | 1.4160       | 1.4152 (38°)         |
| Энантовой . . . . .          | 79                       | 182—183 (760)           | —                   | 0.8992       | —                   | 1.4206       | —                    |
| Каприловой . . . . .         | 78                       | 90 (10)                 | 93 (13)             | 0.8889       | 0.889               | 1.4260       | 1.4271               |
| Целаргоновой . . . .         | 82                       | 130 (42)                | 133—133.5 (50)      | 0.8690       | 0.8689 (30°)        | 1.4289       | 1.4291 (30°)         |
| Каприновой . . . . .         | 80                       | 119—120 (10)            | 148 (50)            | 0.8681       | 0.8670 (30°)        | 1.4329       | 1.4291 (30°)         |
| Ундециловой . . . . .        | 82                       | 124—125 (8)             | 125 (10)            | 0.8820       | —                   | 1.4355       | —                    |
| Лауриновой . . . . .         | 86                       | 123—124 (4)             | 123 (4)             | 0.8641       | 0.8770              | 1.4371       | 1.4386               |
| Миристиновой . . . .         | 88                       | 152 (3)                 | 150 (3)             | 0.8620       | 0.8617              | 1.4412       | 1.4407 (30°)         |
| Пальмитиновой . . .          | 79                       | 162 (2)                 | 165 (2)             | 0.8612       | 0.8602              | 1.4441       | 1.4438 (30°)         |
| Стеариновой . . . . .        | 88                       | 166—167 (2)             | 167 (2)             | 0.8521 (30°) | 0.8517              | 1.4426 (30°) | 1.4423 (30°)         |
| Триметилуксусной . .         | 86                       | 113—114 (760)           | 110—112 (760)       | 0.8820       | 0.873               | 1.4072       | 1.4068               |
| Фенилуксусной . . . .        | 80                       | 126—128 (32)            | 88—90 (4)           | 1.0271       | —                   | 1.5002       | —                    |
| $\alpha$ -Хлормасляной . . . | 82                       | 157—158 (760)           | —                   | 1.0610       | —                   | —            | —                    |
| $\beta$ -Хлормасляной . . .  | 80                       | 163—164                 | —                   | 1.0581       | —                   | 1.4260       | —                    |
| $\gamma$ -Хлормасляной . . . | 80                       | 179—180                 | —                   | 1.0702       | —                   | 1.4486       | —                    |
| Бромуксусной . . . . .       | 51                       | 76 (4)                  | —                   | 1.5058       | —                   | 1.5553       | —                    |
| Иодуксусной . . . . .        | 34                       | 72—73 (20)              | —                   | 1.8101       | —                   | 1.4844       | —                    |
| Метакриловой . . . . .       | 75                       | 111—112 (760)           | —                   | 1.4029       | —                   | —            | —                    |
| Ундециленовой . . . .        | 75                       | 127 (10)                | —                   | 0.8780       | —                   | 1.4462 (25°) | —                    |
| Олеиновой . . . . .          | 68                       | 172—173 (2)             | 173 (2)             | 0.8699       | 0.869               | 1.4538       | 1.4533               |
| Адипиновой . . . . .         | 54                       | 125—126 (12)            | 110—124 (10)        | —            | —                   | —            | —                    |
| Себаценовой . . . . .        | 62                       | 142 (3)                 | —                   | —            | —                   | —            | —                    |
| Фумаровой . . . . .          | 38                       | 138 (1)                 | —                   | —            | —                   | —            | —                    |
| Малеиновой . . . . .         | 35                       | 94 (10)                 | —                   | —            | —                   | —            | —                    |
| Бензойной . . . . .          | 89                       | 75 (4)                  | 72—74 (3)           | —            | 1.0706              | —            | 1.5259               |
| Ортофталевой . . . .         | 66                       | 138—139 (5)             | —                   | —            | —                   | —            | —                    |
| $\beta$ -Нафтойной . . . . . | 68                       | 142—143 (2)             | 153 (4)             | —            | —                   | —            | —                    |

Синтез сложных виниловых эфиров путем обменных реакций винилацетата с органическими кислотами. О получении сложных виниловых эфиров путем реакций винилацетата с карбоновыми кислотами в присутствии ртутных солей сильных кислот было сообщено впервые Германом и Генелем (Амер. п. 2245131) и Пуссенем и Мак Доуэлом (Амер. п. 2299862).

Винилкротонат был, например, получен нагреванием при 94° в течение 5 час. смеси, состоящей из 1.5 мол. винилацетата, 1.0 мол. кротоновой кислоты, 2.5 г уксуснокислой ртути и 0.45 г серной кислоты. Катализатор — сернокислая ртуть — получался, таким образом, в среде реакции. Эта реакция получила широкое распространение для синтеза целого ряда виниловых эфиров различных карбоновых кислот, главным образом в лабораторных условиях. До разработки советскими исследователями методов синтеза винилформиата путем жидкофазного и парового процессов ацидолиз винилацетата рекомендовался как единственный возможный способ синтеза винилформиата.\* Получение винилформиата осуществляется по общей схеме, путем обработки винилацетата безводной муравьиной кислотой, в присутствии ртутных солей и сильной, например серной, кислоты (Фр. п. 777556; Герм. п. 654282; Брит. п. 425673; Амер. п. 2299862). Путем обменной реакции винилацетата с органическими кислотами получены\*\* эфиры капроновой, каприловой, пеларгоновой, каприновой, лауриновой, миристиновой, пальмитиновой, стеариновой кислот. Данные по выходу этих эфиров и их свойства приведены в табл. 27.

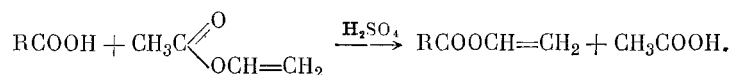
Таблица 27

Синтез виниловых эфиров различных кислот путем перевинилирования

| Виниловый эфир кислоты      | Температура кипения, °С | Давление, мм рт. ст. | $d_4^{30}$ | $n_D^{20}$ | Выход, % |
|-----------------------------|-------------------------|----------------------|------------|------------|----------|
| Капроновой . . . . .        | 98—99                   | 100                  | 0.8837     | 1.4159     | 40       |
| Каприловой . . . . .        | 134—135                 | 100                  | 0.8719     | 1.4256     | 55       |
| Пеларгоновой . . . . .      | 133—133.5               | 50                   | 0.8689     | 1.4291     | 55       |
| Каприновой . . . . .        | 148                     | 50                   | 0.8670     | 1.4320     | 45       |
| Лауриновой . . . . .        | 142                     | 10                   | 0.8639     | 1.4368     | 55       |
| Миристиновой . . . . .      | 147—148                 | 4.8                  | 0.8617     | 1.4407     | 60       |
| Пальмитиновой *** . . . . . | 168—169                 | 4.5                  | 0.8602     | 1.4438     | 35       |
| Стеариновой **** . . . . .  | 187—188                 | 4.3                  | 0.8517     | 1.4423     | 30       |

Виниловые эфиры двухосновных кислот получают таким образом значительно легче, чем при прямой реакции ацетилена с кислотами.

Первоначально эта реакция трактовалась как обычная реакция перэтерификации (ацидолиза) винилацетата, протекающая по уравнению



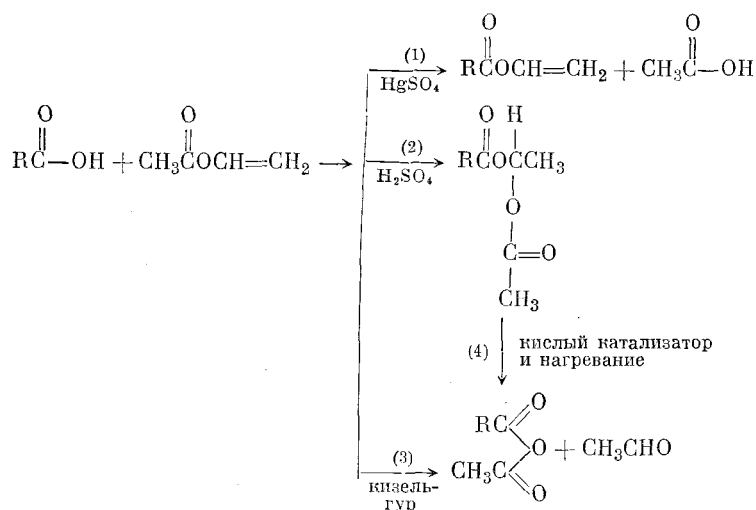
\* H. Gibello. Les vinyliques d'aujourd'hui. Dunod, Paris, стр. 23 (1953).

\*\* Swern, Jordan, J. Am. Chem. Soc., 70, 2334 (1948).

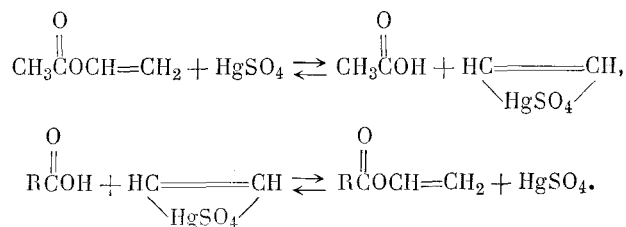
\*\*\* Температура плавления 26.7—27.1°,  $d_4^{35} = 0.8571$ .

\*\*\*\* Температура плавления 35—36°,  $n$  и  $d$  при 40°.

Однако в результате работы Адельмана \* было установлено, что эта реакция протекает по особому механизму и ее правильной называт реакцией перевинилирования или винилового обмена (Vinyl Interchange) в отличие от типичных реакций эфирного или эфирокислотного обмена. При взаимодействии винилацетата с карбоновыми кислотами происходит три процесса: 1) реакция винилового обмена, протекающая при низких температурах (20—30°) в жидкой фазе; 2) образование этилиде новых диэфиров при более высокой температуре (75°), обычно в жидкой фазе с кислыми катализаторами (Амер. п. 1449918, 1856215; Герм. п. 503131, 537363); 3) образование ангидридов кислот в первой фазе с кислыми и дегидратирующими катализаторами (Амер. п. 2116657). Общая схема реакции представляется в следующем виде:

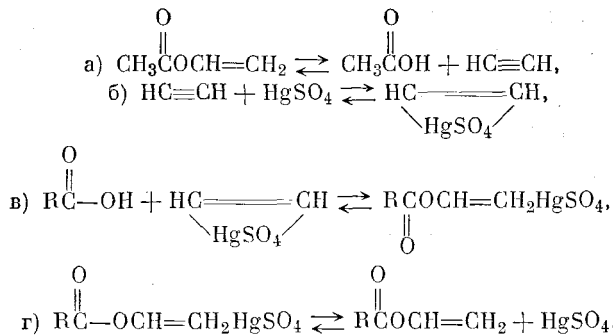


Если температура реакции держится 30° и ниже, то виниловые эфиры получают с хорошим выходом. Реакция является обратимой, и при взаимодействии с уксусной кислотой виниловых эфиров высших кислот будет образовываться винилацетат. Адельман убедительно доказывает, что реакция винилового обмена протекает через стадию разложения винилацетата и образование ацетилртутного комплекса и уксусной кислоты. Образовавшийся комплекс способен реагировать с различными присутствующими в реакции кислотами с образованием соответствующих виниловых эфиров:



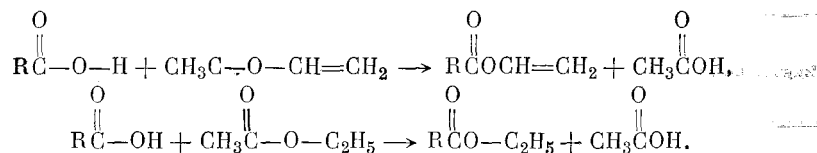
\* Adelman, J. Org. Chem., 14, 6, 1057 (1949); 75, 2678 (1953).

считается возможным наличие следующих промежуточных ступеней реакции:



Таким образом, реакция должна протекать с разрывом кислород-водородной связи в кислоте ( $\text{RC}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O}-\text{H}$ ) и кислород-винилуглеродной

связи в виниловом эфире ( $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), тогда как при типичном эфирокислотном обмене разрушается карбонилуглерод-кислородная связь в эфире и углерод-кислородная связь в кислоте,\* что иллюстрируется следующими уравнениями:

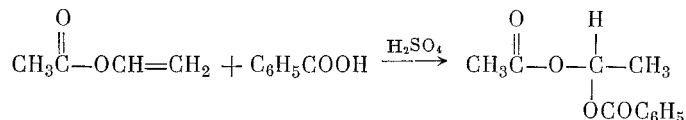


Автор приводит ряд доказательств предложенного механизма реакции и, в частности, обращает внимание на следующие обстоятельства. Эфирокислотный и эфир-эфирный обмены катализируются кислотами или основаниями, тогда как виниловый обмен не катализируется этими веществами. Обычный обмен между двумя различными эфирами карбоксильной кислоты не осуществляется успешно, если один из эфиров является виниловым. Попытка провести соответствующую реакцию между винилацетатом и метилбензоатом (при применении в качестве катализатора сернокислой ртути, серной кислоты и диметиланилина) не дала положительных результатов (так же как и с рядом других сложных эфиров). Указанное обстоятельство естественно вытекает из того, что обычные эфиры карбоксильных кислот легко распадаются по связи карбонильный углерод—кислород, в карбоксильной же кислоте легко разрушается кислород-водородная связь ( $\text{RC}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O}-\text{H}$ ), и, таким образом, виниловый обмен происходит со свободными кислотами. Предположение о том, что реакция проходит

\* Polanyi, Szabo, Trans. Farad. Soc., 30, 508 (1934); Roberts, Urey, J. Am. Chem. Soc., 60, 2391 (1938); 61, 2584 (1939).



через промежуточную стадию образования этилиденowego диэфира с последующим его разложением и выделением винилового эфира не может быть принято, так как реакция винилового обмена не катализируется кислотами, тогда как образование этилиденowych эфиров катализируется кислотами. Например, при взаимодействии эквимолекулярного количества винилацетата и бензойной кислоты получается этилиденацетобензоат с количественным выходом



Если бы серная кислота действовала как катализатор винилового обмена, то в продуктах реакции должен бы был присутствовать винилбензоат и этилидендиацетат, чего на самом деле обнаружить не удалось. При взаимодействии же винилацетата и акриловой кислоты в присутствии уксусной кислоты и сернокислой ртути образуется смесь виниловых и этилиденowych эфиров (винилакрилат, этилидендиацетат, этилидендиакрилат, этилиденацетатакрилат). Описанный механизм реакции перевинилирования подтвержден автором также путем исследования инфракрасных спектров на различных стадиях реакции. В дальнейшем при описании подобных реакций мы будем пользоваться термином «перевинилирование». Некоторые данные по получению автором виниловых эфиров путем перевинилирования приведены в табл. 28.

Таблица 28

Получение виниловых эфиров виниловым обменом

| Виниловые эфиры                       | Температура реак-ции, °C | Конверсия, % | Выход, % | Температура кипения, °C/мм рт. ст. | $n_D^{20}$                                     | $d_4^{20}$                                   |
|---------------------------------------|--------------------------|--------------|----------|------------------------------------|--|--|
| Стеарат . . . . .                     | 30 ***<br>75             | 62.5<br>49   | 88<br>74 | 169—178/3 ****<br>187—188/4.3      | 1.4423 <sup>30</sup><br>—                      | 0.8517 <sup>40</sup><br>—                    |
| Лаурат . . . . .                      | 75                       | 73           | 93       | 105/3                              | 1.4386 <sup>21.5</sup>                         | 0.8770 <sup>28</sup>                         |
| Олеат . . . . .                       | 75                       | 39           | 82       | 184—186/3.5                        | 1.4533 <sup>30</sup>                           | 0.869 <sup>30</sup>                          |
| Бензоат . . . . .                     | 75                       | 71           | —        | 72—74/3                            | 1.5259 <sup>21.5</sup>                         | 1.0706 <sup>28</sup>                         |
| Триметилацетат . .                    | 30                       | 54           | 98       | 110—112                            | 1.4068 <sup>20</sup>                           | 0.873 <sup>25</sup>                          |
| Каприлат . . . . .                    | 30<br>75                 | 72.5<br>52   | 95<br>83 | 65—68/3<br>135/100                 | 1.4271 <sup>22.5</sup><br>1.4256 <sup>30</sup> | 0.8898 <sup>20</sup><br>0.8718 <sup>30</sup> |
| 3,5,5-Триметилгексена-<br>т . . . . . | 75                       | 67           | 89       | 85—95/20—26                        | 1.4226 <sup>21.5</sup>                         | —  |
| Октилфталат . . . .                   | 30                       | 71           | 82       | 138—142/0.01                       | 1.4979 <sup>21.5</sup>                         | 1.01 <sup>20</sup>                           |
| Адипат . . . . .                      | 75                       | 24           | 65       | 102—118/2—3                        | —  | —  |

\* Конверсия определялась как  $100 \times \frac{\text{моли продукта}}{\text{моли исходной кислоты}}$ .

\*\* Выход определялся как  $100 \times \frac{\text{моли продукта}}{\text{моли первоначальной кислоты} - \text{моли регенерированной кислоты}}$ .

\*\*\* 75° в течение 15 мин., затем при 30° — 60 час.

\*\*\*\* Температура плавления 30—32°; содержание винилацетата определялось титрованием с бромом в уксусной кислоте.

В результате этих работ установлены следующие положения.

а) Для получения виниловых эфиров существенным является применение низкой температуры (20—30°). Это препятствует образованию этилиденных диэфиров.

б) В том случае, когда реакция проводится при низкой температуре, время реакции, достаточное для получения хорошего выхода продукта, должно быть установлено экспериментом.

в) Контроль реакции может быть осуществлен путем взятия небольшой пробы, экстрагирования ее ледяной водой и титрования водных экстрактов щелочью (на уксусную кислоту). Так как образование побочных продуктов незначительно, определение концентрации уксусной кислоты является достаточно точной мерой конверсии винилового эфира.

г) Добавление ацетата натрия полностью останавливает реакцию.

д) Ртутная соль сильной кислоты является активным катализатором. Так, например, при смешении триметилуксусной кислоты с шестикратным молярным избытком винилацетата при комнатной температуре и добавлении ацетата ртути реакция протекает со скоростью 3% конверсии в течение первых 5 мин. Однако при добавлении ацетата ртути и серной кислоты к смеси, идентичной вышеописанной, реакция протекает уже со скоростью 15% конверсии в первые 5 мин. Серная кислота без ацетата ртути не имеет никакой каталитической активности.

В виде примера приводится описание синтеза винилкаприлата. В пятилитровую круглодонную стеклянную колбу загружают каприловую кислоту [температура кипения 108—109° (0.5 мм)] в количестве 5 мол. (720 г), винилацетат 30 мол. (2580 г), резинат меди (0.5 г), ацетат ртути (2%, считая на кислоту — 14 г) и серную кислоту (0.5%, считая на кислоту — 3.6 г). Смесь энергично перемешивается до и после прибавления серной кислоты, в результате чего получается однородный раствор, который оставляют стоять при комнатной температуре. Для контроля реакции через определенные промежутки времени отбираются образцы по 5 мл. Через 1½ часа реакция проходит на 57%, через 72 часа достигает равновесного состояния (вычислено свыше 90% конверсии). После этого при хорошем перемешивании добавляется 10 г ацетата натрия и смесь нагревается до 40—45° под вакуумом (водоструйный насос) для удаления избытка винилацетата и образовавшейся уксусной кислоты. Когда давление в системе падало до ~20 мм, остаток быстро перегонялся при более уменьшенном давлении через небольшую колонку ( $l=300$  мм). Были собраны следующие фракции:

- а) 20 г, температура кипения 45—65° (3 мм);
- б) 710 г, температура кипения 65—75° (3—5 мм);
- в) 40 г, температура кипения 76—105° (3 мм);
- г) 80 г, температура кипения 105—112° (3—4 мм);
- д) 40 г, потери и остаток.

Анализы «д» указали на наличие в остатке 25% водорастворимых солей, 55% этилиденных диэфиров и полимера и 20% потерь. Анализ фракции «г» указал на содержание 86% каприловой кислоты (титрование NaOH в водо-метанольных смесях) и 15% винилкаприлата (титрование Br<sub>2</sub> в смесях метанола—ледяной уксусной кислоты). Фракция «б» была повторно перегнана.

При этом были получены следующие фракции:

- б<sub>1</sub>) 10 г, температура кипения 55—65° (3 мм);
- б<sub>2</sub>) 630 г, температура кипения 65—68° (3 мм);
- б<sub>3</sub>) 15 г, температура кипения 68—105° (3 мм);

б<sub>4</sub>) 45 г, температура кипения 106° (3 мм);

б<sub>5</sub>) 10 г, потери и остаток.

Фракция «б<sub>2</sub>» представляет собой чистый винилкаприлат, «б<sub>3</sub>» и «б<sub>1</sub>» содержат больший процент каприловой кислоты, чем винилкаприлат. Выход чистого продукта (даже с очень неэффективной колонкой) составлял 72.5%. Суммарный выход с учетом регенерированных материалов составлял 95%.

Реакция винилацетата с гликолевой кислотой. 1 мол. (76 г) гликолевой кислоты, 6 мол. (516 г) винилацетата и 0.9 г серной кислоты были смешаны при 30°.

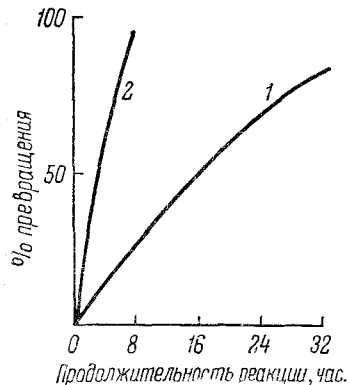


Рис. 22. Взаимодействие винилацетата с уксусной кислотой.

1 — катализатор — фосфат ртути (2%); 2 — сернохлористая ртуть (0.5%).

Образовавшийся гомогенный раствор нагревался с обратным холодильником (75°) при перемешивании в течение 2 час., охлаждался до 30°, и к нему добавлялось 5 г ацетата натрия при перемешивании. Смесь подвергалась перегонке, причем было получено 65 г продукта с температурой кипения 78—83° (45—54 мм) и  $d_4^{20}=1.114$ . В воде продукт разлагается через несколько секунд. Его физические константы близко соответствуют константам продукта, полученного из ацетилена и гликолевой кислоты.

Описание синтеза винилизобутирата и винилпропионата путем перевинилирования приводится Ростовским и др.\* Для синтеза винилизобутирата было взято 1.2 мол. изомасляной кислоты, шестикратное количество винилацетата, 2% уксуснокислой ртути (от веса изомасляной кислоты) и 0.5% серной кислоты. Реакционная смесь выдерживалась при 30° в течение 24 час., затем прибавлялся уксуснокислый натрий для нейтрализации серной кислоты. После фильтрации реакционная смесь была подвергнута фракционированной перегонке при атмосферном давлении. Для этой цели была использована насадочная колонка с длиной рабочей части 250 мм, снабженная головкой неполной конденсации. Флегмовое число было около 5. Было выделено 36.3 г фракции, кипящей при 104° (около 27% от теории). Содержание эфира во фракции (определенное бромированием) составляло 99.8%. Полученный винилизобутират имеет температуру кипения 56° при 135 мм, 104° при 760 мм;  $n_D^{20}=1.4056$ ;  $d_4^{20}=0.8915$ . Аналогичным образом был получен и винилкапронат. В одном из опытов было взято 4.6 мол. винилацетата, 0.775 мол. капроновой кислоты, 2% уксуснокислой ртути и 0.5% серной кислоты (по весу капроновой кислоты). Реакция велась при температуре 30°. Был получен винилкапронат с выходом 67% от теоретического. Однако продукт, выделенный путем ректификации, содержал только 83% винилкапроната, что, видимо, определялось наличием в продуктах реакции значительного количества этилиденных эфиров и вызванной этим обстоятельством трудностью очистки. Для установления возможной скорости образования этилиденных эфиров в условиях перевинилирования авторами были поставлены опыты по непосредственной обработке винилацетата уксусной кислотой

\* Е. Ростовский, А. Барнинова, А. Волкова, Изв. АН СССР, ОХН, № 11, 1378 (1957).

присутствии сернокислой и фосфорнокислой (окисной) ртути. Скорость реакции устанавливалась по количеству израсходованного винилацетата. Реакция проводилась при температуре 75—80°. Как можно заключить из данных, приведенных на рис. 22, присоединение кислоты по двойной связи может идти со значительной скоростью и может значительно уменьшить количество образующегося винилового эфира. Эти данные согласуются с приведенной выше схемой процесса перевинилирования по Адельману.

Реакция перевинилирования с бензойной и другими ароматическими кислотами была осуществлена авторами в условиях, аналогичных таковым для опытов с капроновой кислотой (при температуре 75—80°). Винильный эфир бензойной кислоты был получен с выходом 50%.

Для получения винилового эфира бензойной кислоты и других кислот путем перевинилирования рекомендуется (Пат. ФРГ 753039) вести реакцию таким образом, чтобы температура реакционной смеси после удаления низкокипящих частей становилась выше температуры кипения уксусной кислоты, после чего виниловые сложные эфиры отделяются перегонкой. Например, 344 г винилацетата, 183 г бензойной кислоты, 5 г ацетата ртути и 0.5 г концентрированной  $H_2SO_4$  нагреваются под обратным холодильником до тех пор, пока температура смеси не достигает 140°. Низкокипящие части при этом отгоняются, и затем смесь фракционируется в вакууме при температуре кипения бензойной кислоты. Сырой винилбензоат очищается перегонкой в вакууме, причем получается продукт с температурой кипения 80° (12 мм). В качестве побочных продуктов получается 125 г непрореагировавшего винилацетата и 132 г смеси этилидендиацетата, этилидендибензоата и этилидендибензоатабензоата.

Винилбензоат был получен также реакцией перевинилирования\* при нагревании в течение 2—3 час. при температуре 80° смеси 1 мол. бензойной кислоты и 3.5 мол. винилацетата в присутствии 0.1 г ацетата меди, 3.5 г ацетата ртути и 0.5 г концентрированной  $H_2SO_4$ . Полученный винилбензоат имел температуру кипения 95.5—96.5° при 20 мм,  $n_D^{25}=1.5130$  и  $d_4^{20}=1.067$ .

Виниловые эфиры замещенной бензойной кислоты также были получены путем перевинилирования в присутствии уксуснокислой ртути.\*\*

Свойства таких эфиров приведены в табл. 29.

Таблица 29

Свойства виниловых эфиров замещенных бензойных кислот

| Виниловый эфир кислоты       | Выход, % | Температура кипения, °C | $n_D^{25}$ | Температура плавления, °C |
|------------------------------|----------|-------------------------|------------|---------------------------|
| o-Хлорбензойной . . . . .    | 28       | 115 (12 мм)             | 1.5440     | —21                       |
| n-Хлорбензойной . . . . .    | 32       | 222 (20 мм)             | —          | 49—50                     |
| m-Метоксибензойной . . . . . | 15       | 140 (30 мм)             | —          | 57.5—59                   |
| n-Фенилбензойной . . . . .   | 52       | 169 (3.5 мм)            | —          | 50—51.5                   |
| m-Толуиловой . . . . .       | 27       | 102 (11 мм)             | 1.5246     | —                         |
| n-Толуиловой . . . . .       | 32       | 103 (11.5 мм)           | 1.5268     | —                         |

Виниловый эфир n-нитробензойной кислоты получается следующим образом:\*\*\* к 250 мл винилацетата в колбе Эрленмейера прибавляется

\* Burnett, Wright, Trans. Farad. Soc., 49, 1108 (1953).

\*\* Ham, Ringwald, J. Polymer Sci., 8, 91 (1952).

\*\*\* Hopff, Lussi, Makromol. Chem., 18—19, 227 (1956).

4 г ацетата ртути, 0.5 мл 20%-го олеума. После хорошего встряхивания добавляется 70 г (0.42 моля) *n*-нитробензойной кислоты и следы стеарата меди. Колба при частом встряхивании выдерживается 3 дня при температуре  $\sim 60^\circ$ . После этого содержимое колбы отфильтровывается, добавляется 4 г (при встряхивании колбы) расплавленного ацетата натрия и содержимое колбы снова отфильтровывается. Не вошедший в реакцию винилацетат отгоняется, и получается винил-*n*-нитробензоат с температурой кипения  $102-104^\circ$ . Выход составляет 86% от теории. Этим же способом был получен виниловый эфир *n*-диметиламинобензойной кислоты с выходом 66.5%. Для получения винилового эфира *n*-оксибензойной кислоты 69 г (0.5 мол.) *n*-оксибензойной кислоты, 200 мл винилацетата, 4 г ацетата ртути, 0.5 мл моногидрата серной кислоты и 1 г стеарата меди нагреваются под обратным холодильником в течение 20 час. После охлаждения добавляется 4 г безводного ацетата натрия и реакционная смесь отфильтровывается. Фильтрат перегоняется в колбе Кляйзена, сначала при нормальном давлении, затем под вакуумом. Фракция, перегоняющаяся при  $120-145^\circ$  (0.5 мм), подвергается второй перегонке. Продукт, перегоняющийся при  $133-138^\circ$  (0.4 мм), на холоду через некоторое время закристаллизовывается. Выход составляет 30 г (24% от теории). Продукт не дает цветной реакции с  $\text{FeCl}_3$  и не растворим в разбавленной натриевой щелочи на холоду. Следовательно, он не содержит ни свободных карбоксильных, ни свободных фенольных групп.

Уточнение условий процесса винилового обмена проводилось в ряде других работ. Сравнивалась, например, активность различных смесей катализаторов,\* причем было установлено, что относительно лучшими катализаторами были смеси: а)  $0.06\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 0.004\text{H}_2\text{SO}_4$ , б)  $0.1\text{HgSO}_4$  и  $0.06\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 0.004\text{H}_3\text{PO}_4$ . Неэффективными оказались  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и  $\text{HCl}$  (в отдельности) и некоторые другие смеси. Оптимальное отношение (в молях винилацетата к жирной кислоте) должно быть 5—6, температура реакции  $20-30^\circ$ . Авторами были синтезированы следующие виниловые эфиры: бутират с температурой кипения  $107-108^\circ$  и выходом 68%; капроат — соответственно  $50-60^\circ$  (15 мм) и 70%; каприлат  $90-91^\circ$  (15 мм) и 72%; капринат —  $121^\circ$  и 75%; лаурат  $149^\circ$  (15 мм) и 72%; ундеканат  $125^\circ$  (10 мм) и 60%; стеарат  $188^\circ$  (4 мм) и 62%; олеат  $178^\circ$  (2—5 мм) и 40%; линолеат  $186^\circ$  (3 мм) и 40%; виниловые эфиры кислот соевого масла  $195-200^\circ$  (8 мм).

В другой работе\*\* аналогичным образом синтезировались винилкаприлат, капринат, лаурат и мирпстат. Методика синтеза винилпальмитата и стеарата была модифицирована во избежание продолжительного нагревания мономера при высокой температуре, вызывающего потерю вследствие термополимеризации. Для указанных двух эфиров после удаления из реакционной смеси избытка винилацетата и уксусной кислоты (или ангидрида) сырой виниловый эфир перегонялся в специальной колбе.\*\*\* Дистиллят, содержащий некоторое количество свободных жирных кислот, растворялся в ацетоне (3 мл/г мономера), и к раствору добавлялся при сильном перемешивании водный раствор  $\text{NaOH}$  в 5%-м избытке от того количества, которое требуется для нейтрализации свободной жирной кислоты. Нерастворимое мыло отделялось фильтрованием и промывалось

\* Asahara, Tomita, J. Oil Chemists Soc. (Japan), 1, 76 (1952).

\*\* Port и др., J. Polymer Sci., 7, 217 (1951).

\*\*\* Barnitz, J. Am. Oil Chem. Soc., 26, 104 (1949).

достаточным количеством ацетона для доведения объема фильтрата до 4 мл растворителя на 1 г растворенного вещества. Раствор затем охлаждался до 20° для винилпальмитата и 0° для винилстеарата. Выпавшие мономеры отфильтровывались, промывались и высушивались в атмосфере, лишенной кислорода.

Описано также перевинилирование абиединовой кислоты и кислот канифоли. В патентной литературе по этому вопросу имеются разногласия. Так, в одном случае (Амер. п. 2299862) утверждается, что канифоль и абиединовая кислота перевинилируются винилацетатом в присутствии ртутных солей. В другом патенте (Амер. п. 2614977, 2615011) указывается, что абиединовая кислота и канифоль как таковые якобы не реагируют с винилацетатом, однако подвергнутая гидрированию абиединовая кислота перевинилируется винилацетатом (1 мол. кислоты на 3 мол. винилацетата). Содержание гидрированной кислоты должно быть не менее 40%, а абиединовой кислоты не более 10%. Такие же условия требуются для перевинилирования кислот канифоли. Например, 200 г гидрогенизированной канифоли (содержащей 45% гидрогенизированных кислот и 5% абиединовой кислоты), 400 г винилацетата, 4 г  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и 0.6 г концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  нагреваются под обратным холодильником в течение 4 час. Затем масса нейтрализуется 5 г уксуснокислого натрия. Образовавшийся сульфат натрия отделяется фильтрованием, а избыточный винилацетат и образовавшаяся уксусная кислота — отгонкой в вакууме. Продукт реакции перегоняется в вакууме (210°, 6 мм). Получается виниловый эфир гидрированных кислот канифоли с выходом 75%. Однако другие исследования\* указывают на возможность перевинилирования и негидрированной абиединовой кислоты и канифоли. Соответствующие процессы осуществляются, например, следующим образом: 300 г абиединовой кислоты (с температурой плавления 172°), 560 г винилацетата и 3.9 г  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  кипятятся с 0.4 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в токе азота в течение 15 час. В результате реакции получается 250 г винилабидетата. После очистки хроматографическим путем эфир имеет температуру кипения 235—237° (16 мм),  $d_4^{20}=1.037$ ,  $n_D^{20}=1.5378$  и молекулярный вес 326 (криоскопически в бензоле).

При перекристаллизации из ацетона выделен 1% абиединового ангидрида. При обработке подобным же образом 300 г канифоли, 700 г винилацетата, 5.2 г  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и 0.5 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  получен с выходом 60% продукт с  $d_4^{20}=1.5380$  и молекулярным весом 340 (криоскопически в бензоле).

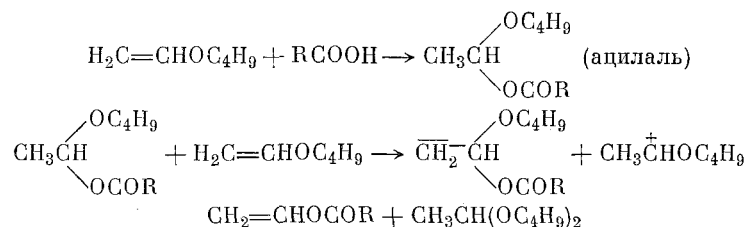
**Получение виниловых эфиров монокарбоновых кислот путем реакции с простыми виниловыми эфирами.** Взаимодействие простых виниловых эфиров с монокарбоновыми кислотами было изучено на примерах неполных ацилалей. Эта реакция протекает при молярном соотношении компонентов.\*\* Шостаковский и другие использовали эту реакцию для получения сложных виниловых эфиров, применяя избыток винилбутилового эфира и кислый катализатор.\*\*\* Авторы представляют механизм образования сложных эфиров из кислот и простых виниловых эфиров в следующем виде.

\* Brus, Le Van Thoi, Fargeaudaux, Ind. Plast., № 8, 51 (1953).

\*\* Sarkar, Ind. Chem. Soc., 11, 777 (1934).

\*\*\* М. Шостаковский, В. Михантьев, Н. Овчинникова, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 556 (1953).

Вначале образуется неполный ацилаль, который в избытке винилизобутилового эфира переходит в ион, а затем в сложный эфир:



Реакция катализируется кислотами, причем с фосфорным ангидридом выход сложных эфиров в 2 раза больше, чем с соляной и серной кислотами. Реакция протекает наиболее успешно при соотношении 1 мол. кислот на 5 мол. эфира. Наибольший выход сложного винилового эфира в расчете на кислоту в отдельных опытах достигал 47% (при применении фосфорного ангидрида в качестве катализатора).

Результаты некоторых опытов представлены в табл. 30.

Реакция идет с саморазогреванием. Температура за счет экзотермичности реакции повышается почти до температуры кипения соответствующих кислот. Образование виниллактата и винилоксибутирата идет при температуре, значительно меньшей температуры кипения молочной [122° (15 мм)] и оксимасляной [130° (12 мм)] кислот. Виниллактат и винилоксибутират, полученные указанным методом, были описаны авторами впервые.

Таблица 30

Получение сложных виниловых эфиров путем взаимодействия кислот с простыми виниловыми эфирами

| Кислота                  | Температура реакции, °C | Выход сложного винилового эфира, в %, считая на кислоту, при катализаторе |                                |                               |
|--------------------------|-------------------------|---|--------------------------------|-------------------------------|
|                          |                         | HCl   | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
| Уксусная . . . . .       | 115—120                 | Нет   | Нет                            | 1                             |
| Пропионовая . . . . .    | 130—140                 | »   | »                              | 2                             |
| Масляная . . . . .       | 140—150                 | 19  | 20                             | 45                            |
| Валериановая . . . . .   | 150—160                 | 18  | 19                             | 47                            |
| Капроновая . . . . .     | 160—165                 | 17  | 20                             | 47                            |
| Молочная . . . . .       | 90—100                  | 7   | 7                              | 15                            |
| β-Оксимасляная . . . . . | 120—135                 | 8   | 9                              | 18                            |

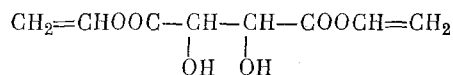
Характеристика этих эфиров следующая:

|  | Температура кипения, °C | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ |
|--|-------------------------|------------|------------|
| Виниллактат $\text{CH}_3\text{CHONCOOCH}=\text{CH}_2$ . . . . .                    | 151—153                 | 1.0604     | 1.4088     |
| Винил-β-оксибутират $\text{CH}_3\text{CHONCH}_2\text{COOCH}=\text{CH}_2$ . . . . . | 170—173                 | 1.0713     | 1.4136     |

Получение, например, виниллактата осуществляется следующим образом: в круглодонную трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, ртутным затвором, мощным обратным холодильником, соединенным со змеевиковой ловушкой и термометром, опущенным до дна колбы, загружается 100 г (1 мол.) винилизобутилового эфира с температурой кипения 93.5—94°, 18 г (0.2 мол.) молочной кислоты с температу-

рой кипения 122° (15 мм) и 0.1 г воздушно-сухого фосфорного ангидрида. При перемешивании происходит саморазогревание смеси до 90—100°. При этом смесь темнеет и осмоляется. После обработки ее поташем фильтрат разгоняется в токе сухого азота. Фракция, соответствующая виниллактату, в количестве 5.4 г отгоняется при 148—153°, полученный выход эфира составляет 3.5 г (15%). Кроме виниллактата, обнаружены дибутилацеталь в количестве 3.4 г и бутоксиэтилиденлактат  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{OSOC}(\text{HONCH}_3)_2$  в количестве 5.2 г (13.4%). Возврат неизменившегося винилизобутилового эфира из реакции составляет 35.1 г.

Сложный виниловый эфир двухосновной *d*-винной кислоты:



был получен \* путем реакции перевинилирования при нагревании, при перемешивании, при пропускании азота под обратным холодильником, смеси 0.3 мол. винной кислоты (75 ч.), 6 мол. винилацетата (520 ч.), резината меди (0.03 ч.) и уксуснокислой ртути (3 ч.). При энергичном перемешивании добавлялось 0.75 ч.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и смесь нагревалась до 80° в течение 10—12 час.

Виниловый эфир винной кислоты получался с выходом 30—31% от теории. Эфир кипит при 127—128° (2 мм) и имеет  $d_4^{20}=1.252$  и  $n_D^{20}=1.4516$ . В качестве побочного продукта получается этилидендиацетат.

Оценивая различные методы синтеза сложных виниловых эфиров, следует прийти к выводу, что основным методом, оправдавшим себя для применения в промышленном масштабе, является метод прямого винилирования ацетиленом, преимущественно (там, где для этого нет препятствий в отношении высокой температуры кипения кислоты, ее термостойкости и др.) в паровой фазе. Метод перевинилирования весьма удобен для получения различных сложных виниловых эфиров (кроме винилацетата) небольших масштабах, а также в тех случаях, когда прямое винилирование почему-либо затруднительно (например, винилирование двухосновных кислот). Получение сложных виниловых эфиров путем перевинилирования, исходя из простых виниловых эфиров, а также ацилированием энольной формы ацетальдегида, при настоящей степени разработки этих процессов еще не может конкурировать с прямым винилированием и перевинилированием с винилацетатом.

О реакции омыления различных сложных виниловых эфиров. Омыление сложных виниловых эфиров, положительный или отрицательный функциональный эффект у различных заместителей в ацетильной группе и его влияние на электрофильный характер карбоксильного кислорода влияют на прочность эфирной связи и сказываются на кинетике их омыления. Реакция омыления различных эфиров после известных работ Меншуткина \*\* изучалась рядом исследователей путем применения методов изотопного обмена. В настоящее время доказано,\*\*\* что при гидролизе

\* М. Шостаковский, А. Хомутов, А. Алимов, Изв. АН СССР, Хим., № 4, 108 (1958).

\*\* Б. Меншуткин, ЖРФХО, 38, 980 (1906).

\*\*\* Polanyi, Szabo, Trans. Farad. Soc., 30, 508 (1934); Н. Дедушкин, А. Бродский, ЖОХ, 12, 361 (1942); А. Бродский. Химия изотопов. Изд. АН СССР, М., стр. 248 (1952).



эфиров, в особенности в присутствии щелочи, обычно разрывается связь между карбоксильным углеродом и эфирным кислородом.

Кравченко и Пензова\* по результатам обработки нескольких этиловых эфиров раствором щелочи располагают их по скорости омыления в следующий ряд (скорость омыления этилизобутирата принята ими за единицу): этилацетат — 7.1, этилизобутират — 1, этилбензоат — 0.4. Было отмечено также сравнительно меньшее влияние на скорость омыления природы спиртовой группы по сравнению с ацетильным радикалом. Об омыляемости винилформиата и винилацетата некоторые данные приводились выше.

Ростовский, Ушаков и Баринава дали сравнительную характеристику\*\* скорости омыления ряда сложных виниловых эфиров. Омыление виниловых эфиров проводилось спиртовым раствором едкой щелочи при 25° ( $\pm 0.2^\circ$ ). Концентрация щелочи после прибавления раствора эфира была равна  $1/20$  н. Этиловый спирт применялся 95.5%-й. Быстро омыляющиеся мономеры вводились в раствор щелочи отдельными навесками для каждой пробы; медленно омыляющиеся мономеры растворялись в спирте, и затем соответствующее количество этого раствора смешивалось с раствором щелочи. К пробам для прекращения омыления через определенный промежуток времени прибавлялся охлажденный  $1/10$  н. раствор кислоты в небольшом избытке и производилось обратное титрование.

Константы скорости бимолекулярной реакции и их соотношения приведены в табл. 31.

Т а б л и ц а 31

Константы скорости омыления сложных виниловых эфиров

| Эфир                       | Константа скорости омыления, $\times 10^3$ | Относительная скорость омыления *** |
|----------------------------|--|-------------------------------------|
| Винилхлорацетат . . . . .  | 348.5                                      | 600                                 |
| Винилформиат . . . . .     | 202.4                                      | ~350                                |
| Винилацетат . . . . .      | 0.580                                      | 1                                   |
| Этилацетат . . . . .       | 0.592                                      | ~1                                  |
| Винилбутират . . . . .     | 0.1281                                     | 0.22                                |
| Винилизобутират . . . . .  | 0.0727                                     | ~0.124                              |
| Винилбензоат . . . . .     | 0.0563                                     | ~0.1                                |
| Винилизобутират . . . . .  | 0.0492                                     | 0.085                               |
| Винилкротонат . . . . .    | 0.046                                      | 0.079                               |
| Винилацетат **** . . . . . | 214.8                                      | 370                                 |

Специальными опытами для винилхлорацетата и хлоруксусной кислоты было показано, что ошибка от гидролитического отщепления хлора при омылении раствором щелочи не превышает при 25° 2—3%.

Полученные результаты позволяют сделать некоторые заключения. По скорости омыления виниловые и этиловые эфиры можно расположить в аналогичные ряды. Таким образом, двойная связь в спиртовом радикале мономера мало влияет на прочность эфирной связи. Винилизобутират

\* А. Кравченко, В. Пензова, ЖОХ, 20, 2076 (1950).

\*\* Е. Ростовский, С. Ушаков, А. Баринава, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 59 (1958).

\*\*\* Скорость омыления винилацетата принята за единицу.

\*\*\*\* Омыление водным раствором щелочи.

омыляется медленнее, чем н.-бутират, что должно быть связано с индукционным влиянием (электродонорным) второй метильной группы.

Присутствие хлора в ацильном радикале, как можно было предвидеть на основании известного влияния галогена в других случаях, например у кислот, на константу их диссоциации, резко снижает прочность эфирной связи.

Сопоставление кротонового и н.-маслянокислого эфиров показывает, что введение двойной связи в ацильный радикал замедлило омыление почти в 3 раза. В данном случае может иметь значение влияние сопряжения.

Наличие в реакционной среде воды вместо этилового спирта, как видно из опытов с винилацетатом, резко (в несколько сот раз) ускоряет омыление. В случае других эфиров на этом эффекте должно отражаться влияние различной их растворимости в воде.

## Глава II

# ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СЛОЖНЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

### ОБЩИЕ СООБРАЖЕНИЯ

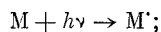
Сложные виниловые эфиры, содержащие двойную связь  $C=C$ , способны к полимеризации путем цепной реакции, протекающей по свободно-радикальному механизму. Предполагалось, что по ионному механизму реакция полимеризации этих соединений не протекает. Так, Швальбах \* нашел, что катализаторы Фриделя—Крафтса не являются эффективными для полимеризации винилацетата. Сложные виниловые эфиры также не способны к миграционной полимеризации.

Цепной процесс полимеризации характеризуется тем, что нарастание полимерной молекулы продолжается не все время реакции, а каждая из молекул быстро достигает размеров, определяемых условиями реакции, и затем стабилизируется тем или иным путем, делаясь не способной к дальнейшему росту.

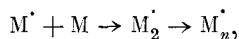
Как известно, процесс радикальной полимеризации проходит по отдельным этапам, без изменения взаимного расположения атомов в звене.

Если обозначить через  $M$  молекулу мономера,  $M^{\cdot}$  — активированный мономер и  $h\nu$  — квант энергии, то указанные отдельные этапы могут быть представлены в следующем виде:

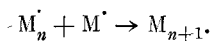
- 1) активация мономера и образование радикала



- 2) реакция радикала с мономером и дальнейшая реакция полученного «полимерного» радикала с другим мономером (рост цепи)



- 3) обрыв цепи



Обрыв цепи может осуществляться и по другому механизму.

Процесс активации не может протекать самопроизвольно, так как для его осуществления требуется преодоление значительного энергетического барьера. Энергия активации мономеров является значительной и для винилацетата составляет 25 ккал./моль (по другим данным

---

\* Staudinger, Schwalbach, Ann., 488, 8 (1931).

25.5 ккал./моль). Тепловые эффекты полимеризации различных непредельных соединений лежат в пределах 10—40 ккал./моль. \*

Теоретические расчеты дают цифры 20—24 ккал./моль. \*\* Для винилацетата в литературе приводятся цифры 8.0, 21.3, 28.0 \*\*\* (табл. 32).

Сочетание свободного радикала с мономером требует сравнительно малой энергии активации — порядка 5 ккал./моль, в зависимости от их химической природы, поэтому цепь растет быстро и самопроизвольно (табл. 33).

Активация мономера и образование радикала может произойти различными путями:

- 1) под воздействием световых лучей (поглощение кванта света при фотохимической реакции)  $\text{CH}_2 = \text{CHX} + h\nu \rightarrow -\text{CH}_2-\text{CHX}-$ ;
- 2) под действием частиц атомного излучения ( $\alpha$ ,  $\gamma$ );
- 3) путем нагревания (в результате соударения двух молекул при тепловом движении)  $2\text{CH}_2 = \text{CHX} \rightarrow -\text{CH}_2-\text{CHX}-\text{CH}_2-\text{CHX}-$ ;

Таблица 32

Теплота горения и полимеризации  
винилацетата

| Теплота сгорания, ккал./г |         | Теплота полимеризации |            |
|---------------------------|---------|-----------------------|------------|
| мономер                   | полимер | ккал./г               | ккал./моль |
| 5.786                     | 5.458   | 0.328                 | 28.0       |

Таблица 33

## Реакция между радикалом и мономером \*\*\*\*

| Радикал      | Мономер          | Различие в экзотермичности | Энергия активации, ккал./моль |
|--------------|------------------|----------------------------|-------------------------------|
| Винилацетат  | Винилацетат . .  | 0                          | 5.1                           |
|              | Метилакрилат . . | +5                         | —                             |
|              | Стирол . . . . . | +18.5                      | 2.5                           |
| Метилакрилат | Винилацетат . .  | —8                         | —                             |
| Стирол       | »                | —24.5                      | 8.5                           |

- 4) при распаде специальных веществ-инициаторов.

В первых трех случаях молекула переходит в активное состояние под влиянием получаемой извне энергии. Применение инициаторов понижает энергию активации и дает возможность провести реакцию в более мягких условиях.

## ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА

Если предположить, что каждый поглощенный квант света активирует мономер и дает начало росту реакционной цепи, то тогда квантовый выход фотополимеризации ( $\gamma$ ) будет равен средней длине кинетической цепи ( $\bar{R}$ ) фотополимеризации.

\* М. Хохловкин, Сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений», Изд. АН СССР, М.—Л., стр. 271 (1949).

\*\* Flory, J. Am. Chem. Soc., 59, 249 (1937).

\*\*\* Inskeer, Deanin, J. Am. Chem. Soc., 69, 2237 (1947); Tong, Kenyon, J. Am. Chem. Soc., 67, 1278 (1945); 69, 1402, 2245 (1947); Stark, Kunstst., 38, 197 (1948).

\*\*\*\* Х. Багдасарьян, Сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений», Изд. АН СССР, М.—Л., стр. 339 (1949); ЖФХ, 23, 1390 (1949).

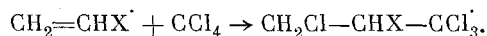
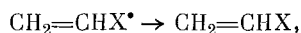
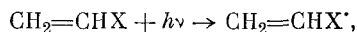
Если эффективность первичного процесса  $\beta$  меньше единицы, то  $\beta = \frac{\gamma}{\bar{R}}$ ;  $\bar{R}$  может быть определено из измерения средней длины молекулярной цепи  $\bar{P}$ . Некоторые данные по эффективности фотохимического иницирования приведены в табл. 34.\*

Таблица 34

## Эффективность фотохимического иницирования

| Мономер                   | $\beta$ | Скорость полимеризации, отн. ед. |
|---------------------------|---------|----------------------------------|
| Метилакрилат . . . . .    | 1       | 500                              |
| Метилметакрилат . . . . . | 1       | 50                               |
| Винилацетат . . . . .     | < 0.01  | 100                              |
| Стирол . . . . .          | 0.001   | 1                                |

Эффективность первичного процесса меняется в широких пределах, от 1 до  $10^{-3}$ . Таким образом, нельзя установить непосредственной связи между эффективностью фотоиницирования и наблюдаемой скоростью полимеризации. Непосредственное указание на различную эффективность фотоиницирования можно получить, исследуя скорость полимеризации в  $\text{CCl}_4$ .\*\* В этих условиях ненасыщенные мономеры, у которых  $\beta$  мало, обнаруживают увеличение скорости полимеризации, а мономеры, у которых  $\beta$  близко к единице, увеличения скорости полимеризации не обнаруживают. Что касается механизма действия  $\text{CCl}_4$ , то его связывают с эффективным взаимодействием возбужденной под влиянием световой энергии молекулы с четыреххлористым углеродом:



Предполагается, что первично возбужденная молекула мономера не реагирует сразу же с другой неактивной молекулой мономера, что приводит к дезактивации.

В чистой жидкости выход радикалов мал вследствие дезактивации. Реакция с  $\text{CCl}_4$  увеличивает выход радикалов.

Начало же роста цепи определяется мономолекулярными превращениями возбужденной молекулы в бирадикал:  $\text{CH}_2=\text{CHX}^{\cdot} \rightarrow \text{—CH}_2\text{—CHX—}^{\cdot}$ . Винилацетат полимеризуется со скоростью, пропорциональной корню квадратному из интенсивности света, что указывает на то, что обрыв реакционных цепей происходит в результате взаимодействия двух активных радикалов (т. е. путем их рекомбинации). Если же реакцию фотополимеризации винилацетата вести в растворителе, например в бензоле (50 : 50), то скорость полимеризации пропорциональна первой степени интенсивности света, что указывает на то, что в этом случае все растущие цепи обрываются на молекулах бензола. Средняя длина молекулярной цепи равна отношению скорости полимеризации к сумме скоростей обрыва молекулярных цепей в результате рекомбинации или передачи цепей.

\* Х. Багдасарьян, Сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений», Изд. АН СССР, М.—Л., стр. 339 (1949).

\*\* Там же.

Для винилацетата длина цепей не зависит от интенсивности света и пропорциональна концентрации мономера.\*

Исследование скорости фотополимеризации, в частности винилацетата, может быть осуществлено различными методами. Например, в качестве индикатора степени полимеризации может быть использовано изменение объема при переходе от мономерного состояния к полимеру.\*\*

Величина полного изменения объема при переходе к полимеру определяется из соотношения удельных весов исходного мономера и полимера. Полное изменение объема в конце процесса

$$V_{\infty} = (V_m - V_n) = V_m - \frac{d_m}{d_n} V_m,$$

где  $V_m$  — объем мономера,  $V_n$  — объем полимера, а  $d_m$  и  $d_n$  — соответствующие удельные веса. Коэффициент  $\alpha = \frac{d_m}{d_n}$  для винилацетата равен 0.71. К этой величине близки соответствующие коэффициенты почти для всех полимеров (для стирола  $\alpha = 0.69$ , для метилакрилата  $\alpha = 0.73$ , для метилметакрилата  $\alpha = 0.72$ ). Измерение скорости реакции по изменению объема может быть выполнено в dilatометре с капиллярной трубкой, перемещение мениска жидкости в которой дает возможность производить расчеты изменения объема жидкости. Для облучения обычно пользуются ртутно-кварцевой лампой, при помощи светофильтра (например, слой раствора хромовокислого калия 0.0005 моль/л толщиной 2 см). Такой фильтр пропускает лучи с длиной волны  $\lambda = 3130-3030 \text{ \AA}$ . Ультрафиолетовые лучи применялись для полимеризации винилацетата рядом исследователей.\*\*\*

Выход полимеризованного винилацетата находится в зависимости от длины волны света. Так, при 2300 и 2536  $\text{\AA}$  были получены меньшие выходы полимера, чем при 3000—4000  $\text{\AA}$ . Меньшие выходы полимера при облучении более короткими волнами были приписаны деполимеризации полимера в соответствующих условиях. Отмечалось также, что хранение винилацетата на воздухе делает его менее активным при фотополимеризации при 40—70°.

Кинетика фотополимеризации винилацетата рассматривалась, исходя из общего уравнения, характеризующего процесс полимеризации винильных соединений:\*\*\*\*

$$-\frac{d(M)}{dt} = K_p(M) \left( \frac{J}{K_t} \right)^{1/2} \text{ и } V = K_p(M) (JK_t)^{1/2},$$

где  $-\frac{d(M)}{dt}$  — скорость исчезновения мономера;  $K_p$  — средняя бимолекулярная константа скорости взаимодействия активного полимера и мономера;  $K_t$  — коэффициент скорости обрыва цепей;  $J$  — скорость активации мономера;  $V$  — длина цепей полимера. Из приведенных уравнений можно найти  $K_p/K_t^{1/2}$ . Однако для полной характеристики ки-

\* Х. Багдасарьян, Труды Третьей конференции по высокомолекулярным соединениям. Изд. АН СССР, М.—Л., стр. 5 (1948).

\*\* П. Шанторович, С. Медведев, ЖФХ, 21, 1163 (1947).

\*\*\* Taylor, Vernon, J. Am. Chem. Soc., 53, 2527 (1931); Я. Слободин, Ф. Рачинский, ЖОХ, 17, 374 (1947); Burnett, Melville, Proc. Roy. Soc. London, 189, 456, 481, 494 (1947).

\*\*\*\* Burnett, Melville, Nature, 156, 661 (1945).

нетики процесса необходимо знать величину  $K_p$  и  $K_t$  в отдельности. Это может быть достигнуто для винилацетата, например, при применении метода вращающегося сектора, измерением средней продолжительности жизни активного полимера  $\tau$  и длины цепей полимера  $V$ . Так как  $J = \frac{(P)}{\tau}$ , а  $-\frac{d(M)}{dt} = K_p(P)(M)$ , где  $P$  — концентрация полимерных радикалов, а  $-\frac{d(M)}{dt}$  пропорционально квадратному корню из интенсивности поглощенной радиации, то можно найти все необходимые величины. Для  $V = 1250$ ,  $\tau = 2.25 \times 10^{-2}$  сек.:  $J = 6.3 \times 10^{-7}$  эйншт. · сек.<sup>-1</sup> · л.<sup>-1</sup>,  $-\frac{d(M)}{dt} = 8.3 \times 10^{-5}$  моль/сек./л и  $K_p = 5.86 \times 10^2$  л/моль/сек. Энергия активации роста цепи 4400 кал. и независимый от температуры фактор  $K_p = 1.35 \times 10^6$  л/моль/сек.  $K_t = 3.04 \times 10^9$  л/моль/сек. Обрыв цепи не требует никакой энергии активации, имея стерический фактор  $10^{-2}$ . Для  $V = 2500$ ,  $\tau = 5.51 \times 10^{-2}$  сек.:  $K_p = 5.56 \times 10^2$  и  $K_t = 2.86 \times 10^9$  л/моль/сек. Числа  $K_p$  и  $K_t$  несколько изменяются с изменением  $V$ , но их отношение остается постоянным. Кинетические числа  $V$  согласуются с экспериментальными (в пределах 5%). Поэтому делается вывод, что в данном случае передачи цепей не происходит и полимерные радикалы не связываются при дезактивации.

Константы абсолютной скорости полимеризации винилацетата изучались в ряде других работ. Для определения также применялся метод вращающегося сектора.\* Полученные величины для константы скорости роста достаточно близко совпадают друг с другом. Константы скорости обрыва цепи существенно различаются. Позднее были опубликованы два новых исследования по определению констант абсолютной скорости полимеризации винилацетата.\*\*

Метод вращающегося сектора позднее подвергался дополнительному тщательному изучению и усовершенствованию\*\*\* как в отношении методики так и в отношении применяемой аппаратуры. Полимеризация проводилась в присутствии перекиси дитретичного бутила в качестве фотосенсибилизатора. Применение дитретичного бутила позволяет не принимать в расчет переноса цепи к инициатору (чего нельзя сделать при применении перекиси бензоила). Для расчетов авторами были применены уравнения полимеризации (для иницирования перекисью и светом):

$$\frac{d(R)}{dt} = 2K_1(P) - 2K_3(R)^2$$

и

$$\frac{d(R)}{dt} = 2f(1) - 2K_3(R)^2,$$

где  $2f(1)$  — скорость фотоиницирования;  $K_1$  — константа перекисного иницирования,  $K_2$  (см. табл. 35) — константа роста и  $K_3$  — константа

\* Burnett, Melville, Proc. Roy. Soc. London, A 189, 456 (1947); Bartlett, Swain, J. Am. Chem. Soc., 67, 2273 (1945); Swain, Bartlett, J. Am. Chem. Soc., 68, 2381 (1946).

\*\* Matheson и др. J. Am. Chem. Soc., 71, 2610 (1949); Dixon-Lewis Disk. Farad. Soc., 2, 319 (1947).

\*\*\* Kwarth, Broadbent, Bartlett, J. Am. Chem. Soc., 72, 1060 (1950).

обрыва цепи. Сравнение полученных авторами результатов с полученными ранее приводится ниже в табл. 35.

Таблица 35

## Сравнительные данные по скорости полимеризации

| Исследователи      | Температура,<br>°C | $2K_2 (10^{-7})$ | $K_2 (10^{-3})$ |
|--------------------|--------------------|------------------|-----------------|
| Burnett, Melville. | 15.9               | 280              | 0.72            |
| Swain, Bartlett.   | 25                 | 4                | 0.55            |
| Dixon-Lewis.       | 0                  | 20               | 1.8             |
| Matheson и др.     | 25                 | 5.88             | 1.012           |
| Kwarth и др.       | 25                 | 5.9              | 1.0             |

Данные для констант, полученные в двух последних работах, совпадают достаточно близко.

Константы скорости полимеризации винилацетата определялись также по повышению температуры реакционной смеси в адиабатических условиях. Адиабатические условия в dilatометре емкостью 9 мл соблюдались в течение 70 сек.\* Указанным методом были определены значения отношения констант скорости роста и обрыва цепей

$$\frac{K_p}{K_o} = 2.72 \times 10^{-3} \times \exp \left[ -\frac{3250}{RT} \right].$$

Значения  $\frac{K_p}{K_o}$ , а также  $E_p$  и  $E_o$  (энергия активации реакций роста и обрыва цепи) были определены для полимеризации винилацетата при различной глубине полимеризации (в присутствии фотосенсибилизатора — динитрила 1,1'-бис-циклогексанкарбоновой кислоты). Было показано, что величина  $10^{-5} \times \frac{K_p}{K_o}$

при 20° в ходе полимеризации медленно увеличивается от 1.08 при глубине превращения 0% до 9.55 при глубине превращения 50%. При глубине полимеризации выше 50% наблюдается резкое увеличение этого отношения (до 64.2 при глубине превращения 71.7%).  $E_p$  остается постоянной (3.4—3.9 ккал./моль) до глубины 40—50%, а затем быстро увеличивается до 15.6 ккал./моль при глубине полимеризации 71.1%.  $E_o$  медленно увеличивается от ~0 ккал./моль при глубине полимеризации ~0% до 2.2 ккал./моль при 20—30%, а затем резко возрастает до 16.8 ккал./моль при 71.1%.

Измерение скорости фотополимеризации винилацетата при облучении волнами длины 360—365 мμ в массе и в растворах в бензоле и хлороформе в присутствии перекиси бензоила при температуре 17—18.5° было выполнено Шлык.\*\* Скорость фотополимеризации в этих условиях, выраженная в процентах заподимеризовавшегося винилацетата в 1 мин., растет с увеличением концентрации инициатора, достигая предельного значения. С разбавлением мономера предельное значение скорости фотополимеризации увеличивается и достигается при более низкой концентрации перекиси бензоила. Величина скорости фотополимеризации, выраженная в абсолютных единицах, уменьшается с разбавлением мономера.

\* Miyama, Bull. Chem. Soc. Japan, 29, № 6, 711 (1956).

\*\* В. Шлык, Сб. научн. работ Инст. химии АН БССР, 6, 234 (1958).



Поливинилацетат способен полимеризоваться при фотохимической инициации также и в паровой фазе. При этом наблюдается удивительное различие по сравнению с полимеризацией в жидкой фазе. При парофазной полимеризации реакция характеризуется отрицательным тепловым эффектом (что характерно также для парофазной полимеризации метилакрилата, метилметакрилата, винилметилкетона). Для винилацетата отрицательный тепловой эффект полимеризации составляет около 8 ккал./моль.\*

Это явление, вероятно, объясняется тем, что существует равновесие между парообразным мономером и мономером, абсорбированным полимером (образующимся на стенках сосуда), и что по мере увеличения температуры концентрация мономера в зоне полимеризации снижается вследствие десорбции. В настоящее время нет возможности вычислить концентрацию мономера в зоне полимеризации и не могут быть определены константы полимеризации для парофазного процесса. Скорость полимеризации, достигаемая при применении насыщенных паров винилацетата, не велика, и такой метод полимеризации не может иметь практического значения.

#### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА ПОД ВЛИЯНИЕМ ИОНИЗИРУЮЩЕЙ РАДИАЦИИ

Полимеризация мономеров может протекать под воздействием различных излучений. К таким излучениям относятся излучения радия,  $\alpha$ -лучи,  $\gamma$ -лучи, потоки электронов ( $\beta$ -лучи), протонов или нейтронов. Возможность полимеризации виниловых соединений под влиянием ионизирующих лучей (в частности,  $\gamma$ -лучей и нейтронов) была установлена до начала второй мировой войны.\*\*

По окончании войны было показано,\*\*\* что полимеризация в случае применения рентгеновских и  $\gamma$ -лучей происходит под воздействием свободных радикалов, возникающих под влиянием электронов, образующихся при рентгеновском и  $\gamma$ -облучении.

Таким образом, механизм возбуждения полимеризации ионизирующими лучами аналогичен механизму радикальной полимеризации. Полимеризация вследствие этого может быть полностью ингибирована, например бензохиноном (Фр. п. 982840), как и в других случаях радикальной полимеризации. Константы скорости полимеризации, инициированной  $\gamma$ -лучами, приблизительно соответствуют константам при обычных методах полимеризации. Скорость полимеризации пропорциональна корню квадратному из интенсивности облучения.\*\*\*\* Для различных типов мономеров скорость полимеризации под влиянием ионизирующего воздействия весьма различна. Винилацетат полимеризуется весьма быстро.  $\gamma$ -лучи могут оказывать действие на уже образовавшийся полимер (разрыв цепи, образование радикалов, образование новых более крупных молекул). Вследствие этого полимер, полученный путем облучения мономера, отличается по свойствам от полимеров, полученных другими путями. Весьма интересным и труднообъяснимым обстоятельством является отсутствие при этом каких-либо признаков полимеризации (не только для винилацетата, но и для других мономеров) по ионному механизму (хотя при поглощении  $\gamma$ - и рентгеновских лучей образуются ионы).

\* R. Hill, *Fibres from Synthetic Polymers*. Elsevir Publ. Co, New York (1953).

\*\* Hopwood, Phillips, *Nature*, **143**, 640 (1939); Фр. п. 457131.

\*\*\* Dainton, *Nature*, **160**, 268 (1947); *J. Phys. Kolloid. Chem.*, **52**, 490 (1948).

\*\*\*\* Shapiro, Magat, *Comp. Rend.*, **238**, 1803 (1954).

При осуществлении полимеризации в растворителях как мономер, так и растворитель независимо друг от друга вызывают иницирование полимеризации. Образование свободных радикалов для одной и той же дозы ионизирующих лучей варьирует в весьма широких пределах, в зависимости от природы мономера. Было найдено,\* что бензол поглощает только около 10% энергии, вызывающей образование свободных радикалов. Такие же явления, как хлороформ и четыреххлористый углерод, поглощают 50% энергии. Применяя такие растворители, можно значительно увеличить скорость полимеризации ненасыщенного мономера. К особой категории сенсibilизаторов относятся спирты, в частности метанол, вызывающий по сравнению со стиролом в 12—15 раз большее образование свободных радикалов. При этом увеличиваются средняя длина цепи и общая скорость полимеризации.\*\*

Между воздействием  $\beta$ - и  $\gamma$ -лучей имеется весьма существенная разница. Электроны ( $\beta$ -лучи), даже отличающиеся высокой кинетической энергией, распространяются в сравнительно тонком поверхностном слое, измеряемом сантиметрами. В месте их поглощения электроны вызывают значительную концентрацию свободных радикалов, содействующую реакциям обрыва и, скорость которой обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации.  $\gamma$ -лучи способны проникать на значительно большую глубину, причем местной концентрации растущих цепей не образуется и потери получаются с большим молекулярным весом. Как и при фотохимической полимеризации, при действии ионизирующего облучения скорость реакции иницирования не зависит от температуры. То же относится и к реакции обрыва (энергия активации  $\cong 0$ ). Единственной реакцией, обладающей энергией активации, является реакция роста цепей (5—8 ккал./моль). Поэтому реакция ускоряется при повышении температуры и сопровождается увеличением среднего молекулярного веса полимеров. При повышении температуры реакции с 24 до 75° скорость полимеризации увеличивается приблизительно в 4 раза. Источником  $\gamma$ -лучей обычно служит кобальт-60.\*\*\* Если применять источник облучения большой длины (стержень из кобальта-60) и поместить его вдоль оси цилиндрического реактора, то интенсивность облучения будет снижаться по радиусу цилиндра согласно формуле

$$r = \int_{-\frac{l}{2}}^{+\frac{l}{2}} \frac{\alpha ds}{r} - \mu r,$$

где  $\alpha$  — линейная активность источника;  $l$  — его длина;  $\mu$  — коэффициент поглощения мономера или раствора. Для получения полимера более однородного (по молекулярному весу) состава необходимо обеспечить постоянную интенсивность поля облучения, так как степень полимеризации пропорциональна  $\sqrt{J}$ , где  $J$  — интенсивность облучения. С этой целью могут быть применены различные методы, наиболее простым из которых является увеличение числа источников облучения в определенном объеме и уменьшение их активности.

\* Shapiro, Magat, Disk. Farad. Soc., 12, 98 (1952).

\*\* Shapiro, Magat, Ind. des Plast. Mod., 7, № 10, 44 (1955).

\*\*\* Anderson, Martin, Materie Plastique, 21, 673 (1955).

Полимеризация под действием  $\gamma$ -лучей обладает принципиальными преимуществами по сравнению со всеми другими методами полимеризации (фотополимеризацией, термополимеризацией, иницированной полимеризацией). К таким преимуществам по сравнению с иницированной полимеризацией относятся:

а) возможность проведения полимеризации при низкой температуре (ниже  $0^\circ$ ), так как образование свободных радикалов происходит с одинаковой скоростью при различной температуре;

б) возможность проведения полимеризации в твердых мономерах с получением полимера высокого молекулярного веса;

в) получение чистых полимеров, свободных от посторонних примесей (инициаторы).

По сравнению с фотополимеризацией следует отметить следующие преимущества:

г) для фотополимеризации требуется использование света с длиной волны, поглощаемой мономером; при полимеризации при помощи ионизирующей радиации такого ограничения не имеется;

д) фотополимеризация вследствие быстрой абсорбции света осуществляется лишь в тонких слоях мономера; при полимеризации под действием глубоко проникающих  $\gamma$ -лучей можно применять реакторы больших размеров.

Кроме того, источник облучения (кобальт-60) весьма стабилен, не поглощает энергии и не требует специального ухода.

Указанные преимущества, по-видимому, скоро приведут к промышленному получению полимеров (в частности, поливинилацетата) методом облучения.

#### ТЕРМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА

Так же как и ряд других мономеров, винилацетат, по-видимому, не способен полимеризоваться в обычных условиях чисто термической полимеризации ( $60-180^\circ$ ). Винилацетат, перегнанный в отсутствие воздуха, не полимеризуется при нагревании при  $100^\circ$ . При полном исключении воздуха перегнанный в чистом азоте винилацетат не полимеризовался в течение 6 недель при нагревании до  $100^\circ$  в запаянной бомбе в атмосфере азота.\*

В присутствии же воздуха полимеризация происходит почти полностью за сутки. В этом случае воздействие кислорода воздуха на мономер приводит к образованию перекисных соединений и полимеризацию уже нельзя рассматривать как чисто термическую.

В других опытах полимеризация очищенного винилацетата, осуществленная при  $100^\circ$  в запаянных ампулах, протекала медленно и дала неустойчивые и невоспроизводимые результаты.\*\* В этих условиях течение реакции, по-видимому, зависело от наличия незначительных примесей ацетальдегида, кислорода и вещества, извлеченного из стенок сосуда. Ацетальдегид, обычно присутствующий в винилацетате, как известно, может реагировать с кислородом с образованием перекисей.

Даже небольшое количество перекисей, образующихся при хранении на свету промышленного винилацетата (или при обработке его озоном), существенным образом ускоряет термическую полимеризацию винилацетата.\*\*\*

\* Staudinger, Schwalbach, Ann., 488, 8 (1931).

\*\* Breitenbach, Raff, Ber., 69, 1107 (1936).

\*\*\* Meunier, Vaissière, Comp. Rend., 206, 677 (1938).

Чисто термическую полимеризацию вообще весьма трудно осуществить на практике из-за воздействия стенок сосуда, света, наличия примесей и пр. Другие сложные виниловые эфиры также не полимеризуются при нагревании в отсутствие кислорода.

Применение высокого давления при попытках термической полимеризации было осуществлено в ряде работ. Штаудингер \* при длительном нагревании в автоклаве винилацетата получил стекловидные хрупкие полимеры. В последующих работах \*\* полимеризация винилацетата проводилась в стеклянной трубке, помещенной в стальной цилиндр и окруженной ртутью. Температура и давление отсчитывались каждые 5 мин. Скорость нагревания составляла  $2^\circ$  в 1 мин. Давление повышалось с температурой вследствие расширения жидкости в стальном цилиндре, линейно достигало известного максимума и затем падало вследствие уменьшения объема при полимеризации. По окончании полимеризации давление снова повышалось. Характеристика процесса приведена в табл. 36.

Т а б л и ц а 36

## Полимеризация винилацетата под давлением

| $P_a$ | $t_b$ | $t_{\max}$ | $P_{\max}$ | $t_{\min}$ | $P_{\min}$ |
|-------|-------|------------|------------|------------|------------|
| 500   | 146   | 151        | 718        | 200        | 585        |
| 1000  | 144   | 147        | 1210       | 210        | 920        |
| 2000  | 131   | 138        | 2217       | 203        | 1720       |
| 2800  | 125   | 130        | 2985       | 149        | 2515       |

Примечание.  $P_a$  — начальное давление при температуре  $20^\circ$ ,  $t_b$  — температура, при которой давление начинает отклоняться от прямой  $P-t$  (температура начала заметной полимеризации);  $t_{\max}$ ,  $t_{\min}$ ,  $P_{\max}$  и  $P_{\min}$  — температуры и давления, соответствующие максимуму и минимуму на кривой.

Продукты полимеризации при  $P_a$  500 и 1000 были вязко-текучими. Полимер, полученный при 2000 ат, имел меньшую текучесть, и полимер, полученный при 2300 ат, был твердым при обычной температуре. При повышении давления скорость полимеризации увеличивается. Однако результаты этих опытов не являются достаточно убедительными, так как в работе Штаудингера, и Таммана в сфере реакции присутствовал кислород. Позднейшие опыты по полимеризации винилацетата под давлением в автоклаве \*\*\* показали, что при полимеризации смеси 77% винилацетата и 23% метанола при  $120^\circ$  заполимеризовалась только незначительная часть мономера. То, что полимеризация хотя и в незначительной степени все-таки имела место, автор объясняет наличием в винилацетате незначительной примеси иницирующих веществ.

## ИНИЦИИРОВАННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА

О полимеризации винилацетата при нагревании в присутствии незначительного количества перекиси бензоила, озонидов или ангидридов кислот имеются первые указания в патентах Клатте, заявленных в 1914 г.

\* Staudinger, Ber., 60, 1786 (1927).

\*\* Tamman, Pape, Z. anorg. allgem. Chem., 200, 113 (1931).

\*\*\* Korbank, Chem. Techn., 9, № 2, 67 (1957).

(Амер. п. 1241738). В дальнейшем было установлено, что полимеризация винилацетата и других сложных виниловых эфиров может быть инициирована большинством применяемых при полимеризации других мономеров инициаторов, к которым относятся перекиси органических кислот, гидроперекиси алкилов, перекисные кислоты, диазосоединения и т. д. Все эти соединения способны распадаться (при определенной температуре) с образованием свободных радикалов.

**Кинетика инициированной полимеризации винилацетата.** Исследованию кинетики полимеризации винилацетата в присутствии перекиси бензоила и других инициаторов посвящен ряд работ. Изучение полимеризации чистого винилацетата и его раствора в толуоле Штарквезером и Тейлором \* позволило обнаружить изменение концентрации перекиси бензоила в течение процесса. Кинетика полимеризации винилацетата изучалась по изменению его плотности. Общее уменьшение объема при переходе от винилацетата к твердому поливинилацетату составляло 27%. Полимеризация чистого винилацетата в запаянных ампулах при температуре 101° с добавкой перекиси бензоила начиналась быстро, почти без индукционного периода. Авторами было указано также, что скорость реакции полимеризации удовлетворительно описывается уравнением первого порядка, что и подтвердилось в дальнейших исследованиях (за исключением толуолового раствора винилацетата, в котором константы скорости с течением времени уменьшаются). Температурный коэффициент 2.7 при 10° дал возможность вычислить энергию активации, оказавшуюся равной 25 ккал./моль. Авторы были одними из первых, которые предполагали, что имеет место цепная реакция, в которой перекись бензоила действует в качестве «спуска» и расходуется в процессе реакции.

Подробное исследование полимеризации винилацетата в присутствии перекиси бензоила было проведено Кузбертсоном, Джи и Райдилом.\*\*

Эти авторы рассматривали перекись бензоила не как инициатор, а как катализатор (что не соответствует действительности) и на основании детального кинетического анализа процесса пришли к следующему уравнению для общей скорости полимеризации:

$$-\frac{d[A]}{dt} = K_A [A]^{3/2} [B]^{1/2},$$

где  $A$  — концентрация винилацетата;  $B$  — концентрация катализатора. Ошибкой этих авторов является то, что они, хотя и учитывали изменение концентрации перекиси бензоила вследствие наблюдавшегося ими разложения перекиси в растворе толуола, рассматривали этот распад как побочный процесс, не связанный с полимеризацией, и принимали в основном каталитический механизм полимеризации, предложенный для полимеризации стирола Шульцем и Хуземаном.\*\*\*

Исследовалась также и термическая полимеризация винилацетата,\*\*\*\* но воспроизводимые результаты не были получены, что, по мнению авторов, может быть объяснено влиянием поверхности реакционного сосуда. Детальное изучение процесса полимеризации винилацетата в присутствии перекиси-

\* Starkwether, Taylor, J. Am. Chem. Soc., 52, 4708 (1930).

\*\* Guthbertson, Gee, Rideal, Proc. Roy. Soc., 170, 300 (1939).

\*\*\* Schulz, Husemann, Z. Phys. Chem., 39, 246 (1938).

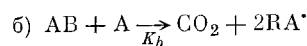
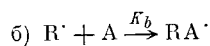
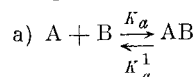
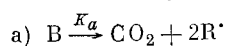
\*\*\*\* Breitenbach, Raff, Ber., 69, 1107 (1936).

си бензоила было выполнено Каменской и Медведевым.\* Авторы проводили полимеризацию в стеклянных ампулах, очищенных хромовой смесью, обработанных паром и высушенных. При заполнении ампул исключалось попадание воздуха. Полимеризация проводилась в отсутствие света в масляном термостате. Выход полимера определялся по сухому остатку после откачки летучих продуктов в высоком вакууме в течение 6—7 суток. Авторы приходят к выводу, что полимеризация винилацетата под влиянием перекиси бензоила представляет собой чисто гомогенный процесс, протекающий без всякого участия стенок сосуда (в отличие, например, от полимеризации хлоропрена под влиянием перекиси бензоила или полимеризации бутадиена с изопропилкалием).\*\* Цепной процесс полимеризации винилацетата под влиянием инициатора — перекиси бензоила — авторы представляют следующими схемами:

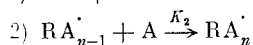
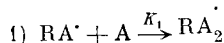
## Схема I

## Схема II

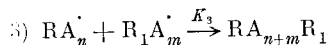
Образование начальных центров



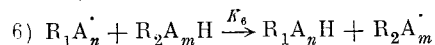
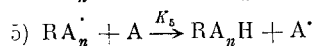
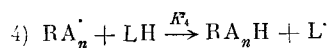
Рост цепи



Обрыв цепи



Передача реакционной цепи



Индексы при константах  $K$  соответствуют номерам реакций, приведенных в схеме;  $A$  — молекула мономера;  $B$  — молекула перекиси;  $LH$  — молекула растворителя;  $R^{\cdot}$  — радикал;  $A_n$  — полимер со степенью полимеризации  $n$ ; точкой обозначены активные молекулы. Возникновение начальных активных центров может происходить или через непосредственное образование свободных радикалов в результате распада перекиси (схема I), или через промежуточный комплекс  $AB$  (схема II). Развитие и рост цепи осуществляется путем последовательного присоединения молекулы мономера  $A$  к полимерным радикалам  $RA_n^{\cdot}$  до тех пор, пока не произойдет рекомбинация (обрыв цепи), ведущая к образованию устойчивого полимера. Опытные данные го-

\* С. Каменская и С. Медведев, ЖФХ, 14, 922 (1940).

\*\* С. Медведев, А. Абкин и др., ЖФХ, 13, 1389 (1939); О. Мамонтов, А. Абкин, С. Медведев, ЖФХ, 14, 36 (1940).

ворят, по мнению авторов, в пользу схемы II. Скорость полимеризации

$$W_p = \frac{d[A]}{dt} = K_A [A^2] [B]^{1/2},$$

где  $K_A = \frac{K_b K_a}{2K'_a K_3}.$

Таким образом, общая скорость полимеризации винилацетата пропорциональна квадрату концентрации винилацетата и корню квадратному из концентрации перекиси бензоила.

Опытами было показано, что скорость разложения перекиси бензоила в процессе полимеризации может быть приближенно выражена уравнением первого порядка:  $B = [B_0] e^{-K_B t}$ , где  $[B_0]$  — начальная концентрация перекиси бензоила и  $K_B$  — константа скорости распада перекиси. Если подставить значение  $[B]$  в уравнение для скорости полимеризации, то для константы скорости полимеризации получается следующее выражение

$$K_A = \frac{K_B \chi}{2ab^{1/2}(a-x) \left(1 - e^{-K_B^{1/2} t}\right)},$$

где  $a$  — начальная концентрация винилацетата (моль/л);  $b$  — начальная концентрация перекиси (моль/л);  $\chi$  — число молей винилацетата, реагирующего за время  $t$ , выраженное в минутах. Средняя длина реакционной цепи  $\bar{j}$  и средняя степень полимеризации  $\bar{P}$  связаны между собой следующим образом: средняя длина реакционной цепи равна отношению скорости роста и скорости обрыва цепей:

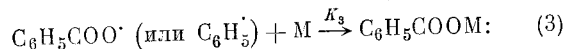
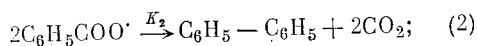
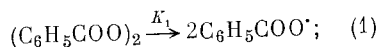
$$\bar{j} = \frac{W_p}{W_d} = \frac{K_2 n [A]}{K_3 n^2} = \frac{a}{[B]^{1/2}},$$

где  $W_p$  — скорость роста цепей,  $W_d$  — скорость дезактивации и  $a = K_2 \left( \frac{K_b K_a}{2K'_a K_3} \right)^{1/2}$ . Средняя длина реакционной цепи равна отношению скорости роста и скорости обрыва цепи, не зависит от концентрации мономера и обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации перекиси бензоила. Таким образом, средняя длина реакционной цепи  $\bar{j}$  сильно отличается от средней степени полимеризации  $\bar{P}$ . Это зависит от того, что длина реакционной цепи определяется только вероятностью обрыва, а средняя степень полимеризации зависит также от актов передачи цепи, при которых стабилизируется данная растущая полимерная цепь и возникает новая активная молекула, продолжающая реакционную цепь.

В цитированной работе сформулированы основные положения, которыми определяются современные воззрения на кинетику полимеризации винилацетата в присутствии инициатора (перекиси бензоила). В дальнейшем кинетика полимеризации винилацетата явилась предметом ряда исследований и подверглась некоторому уточнению.

На основании экспериментальных данных по распаду перекиси бензоила и зависимости скорости иницирования от концентрации мономера Багдасарьян\* предложил следующий механизм перекисного иницирования полимеризации:

\* Х. Багдасарьян, ЖФХ, 27, 542 (1953).



Реакция (2) представляет взаимодействие «пары» бензоатных радикалов, образовавшихся, согласно реакции (1), за один элементарный акт. Для скорости иницирования  $V_{\text{ин.}}$  получено выражение

$$V_{\text{ин.}} = 2K_1(ПБ)K_3M(K_2 + K_3M),$$

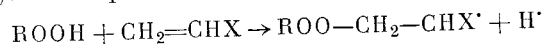
где  $K_3M(K_2 + K_3M) = \frac{V_{\text{ин.}}}{2K_1(ПБ)}$  — эффективность перекисного иницирования ( $\gamma$ );  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  — константы скоростей реакций (1), (2), (3). Для общей скорости полимеризации  $V$  получено выражение

$$V = \frac{K_p}{K_o^{1/2}} (2K_1)^{1/2} M [K_3M(K_2 + K_3M)]^{1/2},$$

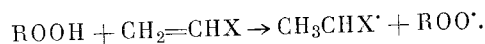
где  $K_p$  и  $K_o$  — соответственно константы роста и обрыва полимерных цепей. В зависимости от абсолютной величины эффективности перекисного иницирования (соотношение величин  $K_2$  и  $K_3M$ ) порядок реакции полимеризации относительно концентрации  $M$  может изменяться от 1 до  $3/2$ . Абсолютные значения  $\gamma$  для различных виниловых соединений вычислены автором из литературных данных по скорости полимеризации, иницированной перекисью бензоила, скорости первичного распада перекиси бензоила и величинам  $\frac{K_p}{K_o^{1/2}}$ , определенным

из данных по фотополимеризации. Для 2.73 м. раствора винилацетата при  $50^\circ$   $\gamma = 5 \cdot 10^4$ .

Строение концевых группировок, образующихся при полимеризации винилацетата в присутствии перекиси *n*-бромбензоила, парабромбензойной кислоты и гидроперекиси *n*-бромкумола, изучалось с помощью инфракрасной спектроскопии и данных химического анализа.\* При проведении полимеризации в присутствии перекиси *n*-бромбензоила при температуре  $27-50^\circ$  при омылении полимера бром полностью удаляется, тогда как в полимере, полученном при температуре  $98-100^\circ$ , после омыления еще остается 24% брома. На основании полученных результатов авторы полагают, что при низких температурах иницирование осуществляется исключительно бромбензоильными радикалами, а при высоких температурах полимеризация иницируется также и бромфенильными радикалами. Авторы считают, что внедрение перекисных группировок в полимер происходит в результате реакций:



или



В дальнейшем радикалы  $\text{ROO}^\cdot$  могут реагировать или с молекулами мономера, или с полимерными радикалами.

**Период индукции при полимеризации винилацетата.\*\*** Под периодом индукции понимается время, необходимое для начала роста реакцион-

\* Kern и др., Z. Electrochem., 60, № 3, 309, Diskuss. 316, 317 (1956).

\*\* Nozaki, Bartlett, J. Am. Chem. Soc., 68, 2377 (1946).



ной цепи при данных условиях. Авторы исследовали влияние метода очистки на скорость полимеризации и присутствие или отсутствие индукционного периода. Применялось четыре метода очистки винилацетата: частичная полимеризация винилацетата с перекисью бензоила с последующей отгонкой остаточного мономера под вакуумом и три варианта фракционной перегонки через ректификационную колонку с 50—120 тарелками из нержавеющей стали. Полимеризация винилацетата проводилась в запаянных трубках из пирекса. Трубки перед запаиванием подвергались дегазации путем охлаждения трубки с загрузкой в твердой углекислоте и откачки вакуум-насосом. Степень полимеризации определялась бромометрическим титрованием. Исследование полимеризации образцов винилацетата различной степени очистки при различной температуре позволило

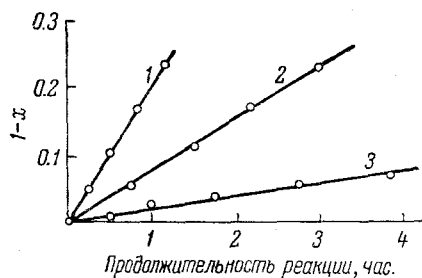


Рис. 23; Полимеризация винилацетата.

1 — при 54.9°; 2 — при 45°; 3 — при 45° в атмосфере азота.

На рис. 23 показаны кривые полимеризации винилацетата при различной температуре. Верхняя кривая 1 показывает полимеризацию винилацетата при 54.9°, причем в этом случае не наблюдается индукционного периода. К выводу о том, что вполне чистый винилацетат полимеризуется без индукционного периода, еще раньше пришел также Багдасарьян.\* Измерение индукционного периода (при достаточной его величине) было использовано для определения минимальной величины абсолютных констант скорости роста и обрыва цепи, оказавшихся при 45° больше 4.9 и 485 л/мол./сек. (соответственно). Истинные константы, определенные по методу вращающегося сектора,\*\* оказываются значительно более высокими.

Отмечалось также,\*\*\* что если при замораживании винилацетата в вакууме при освобождении его от воздуха пользоваться смесью углекислоты и ацетона, то при полимеризации, инициированной перекисью бензоила, при 60° наблюдается заметный индукционный период, во время которого общее количество перекиси в системе растет, быстро достигает максимума (на 30% выше начальной концентрации) и затем падает до начальной величины. Добавка изопропилбензола к реакционной смеси удлиняет индукционный период (увеличивая время достижения максимума). При тщательной дегазации вакуумированием (меньше  $10^{-3}$  мм) с применением жидкого воздуха для замораживания индукционный период отсутствует. Порядок реакции полимеризации винилацетата в присутствии перекиси

сделать ряд выводов. Наличие индукционного периода при полимеризации отдельных образцов винилацетата объясняется присутствием ингибиторов, которые могут быть удалены путем тщательной очистки и дегазации мономера. Ингибитором, вызывающим индукционный период в данном случае, является кислород. При полимеризации тщательно очищенного винилацетата индукционного периода не наблюдается [например, для образца, очищенного перегонкой в колонке со 120 тарелками, имевшего температуру кипения 72.4° (760 мм) и  $n_D^{25} = 1.3934$ ].

\* Х. Багдасарьян, Acta Physicochim. URSS, 19, 266 (1944).

\*\* J. Am. Chem. Soc., 68, 2381 (1946).

\*\*\* Allen, J. Polymer Sci., 17, 156 (1955).

бензоила в отношении концентрации мономера определялся для бензола, ацетата и хлорэтила, взятых в качестве растворителя,\* путем измерения начальных скоростей полимеризации в широком интервале концентраций. Исследования подтвердили, что скорость полимеризации пропорциональна корню квадратному из концентрации перекиси бензоила. При исследовании скорости полимеризации (дилатометрическим методом) винилацетата в бензоле было установлено, что при низкой концентрации винилацетата в бензоле подтверждается установленный Медведевым и другими второй порядок реакции. Однако в концентрированных растворах винилацетата в бензоле последний заметно уменьшает скорость реакции. Если вести полимеризацию винилацетата в этилацетате, то можно предположить, что скорость разложения перекиси бензоила в этом случае сходна со скоростью разложения в винилацетате и что реакция передачи цепи в винилацетате и этилацетате сказывается аналогичным образом на ходе процесса. Некоторые результаты изучения полимеризации винилацетата при температуре 50°) приведены в табл. 37.

Таблица 37

Скорость полимеризации винилацетата при 50°  
(инициатор — 0.042 моль/л)

| Бензол                            |                                       | Этилацетат                        |                                       |
|-----------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|
| концентрация винилацетата, моль/л | скорость, 10 <sup>4</sup> моль/л сек. | концентрация винилацетата, моль/л | скорость, 10 <sup>4</sup> моль/л сек. |
| 10.36                             | 6.6                                   | 10.36                             | 6.6                                   |
| 9.98                              | 4.5                                   | 9.94                              | 5.8                                   |
| 9.93                              | 4.4                                   | 9.50                              | 5.4                                   |
| 9.45                              | 2.9                                   | 8.65                              | 4.4                                   |
| 9.31                              | 2.2                                   | 7.87                              | 3.8                                   |
| 8.92                              | 1.7                                   | 5.93                              | 3.0                                   |
|                                   |                                       | 5.19                              | 2.44                                  |

Полимеризация винилацетата в этилацетате вначале приблизительно следует кинетическому уравнению

$$-\frac{d(M)}{dt} = R = \text{const (иниц.)}^{1/2} M^{3/2}.$$

Авторы полагают, что действие бензола может быть объяснено, если иметь в виду значение реакций передачи цепи через растворитель. В концентрированном растворе винилацетата в бензоле образующийся в результате отрыва водорода от бензола радикал  $C_6H_5\cdot$  должен быть менее активен при реакции с новой молекулой мономера, чем полимерный радикал. Скорость реакции в этом случае будет падать медленнее, чем можно вычислить, исходя из разбавления винилацетата идеальным инертным растворителем. Если же в качестве среды вместо бензола применить этилацетат, то вновь образовавшийся при передаче цепи радикал  $C_2H_5OOCCH_2\cdot$  будет обладать примерно такой же реактивностью и полярностью, как и полимерный радикал. Таким образом, для определения порядка реакции в отношении к концентрации мономера для получения сравнимых результатов необходимо выбирать растворители, в которых не только распад инициатора совершается с такой же скоростью, как и в мономере, но и в случае

\* Chonix, Smets, J. Polymer Sci., 10, 525 (1953).

передачи цепи через растворитель вновь образующиеся радикалы будут иметь такую же реактивность, как и полимерный радикал. Проведенное изучение кинетики полимеризации винилацетата в этилацетате дало возможность установить, что порядок скорости полимеризации равен  $3/2$  и при более высокой концентрации приближается к 2.

Изучение кинетики полимеризации винилацетата в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты теми же авторами также показало, что скорость полимеризации винилацетата уменьшается в присутствии бензола. Как было установлено ранее,\* скорость реакции разложения динитрила азоизомасляной кислоты отвечает первому порядку и практически не зависит от природы растворителя. Это было подтверждено авторами (Chonix, Smets), также установившими, что разложение динитрила азо-

Таблица 38  
Скорость полимеризации  
винилацетата в зависимости  
от его концентрации  
в растворителе

| Концентрация<br>винилацетата,<br>моль/л | Скорость,<br>$10^4$ моль/л/сек. |
|---|---------------------------------|
| 10.49                                   | 21.4                            |
| 10.10                                   | 10.79                           |
| 9.85                                    | 8.92                            |
| 8.70                                    | 4.35                            |

изомасляной кислоты при  $70^\circ$  происходит по первому порядку константы скорости разложения ( $5.2 \times 10^{-4}$  в бензоле и  $4.93 \times 10^{-4}$  в этилацетате). Разложение же перекиси бензоила протекает более сложно и совершенно различно в обоих упомянутых растворителях. Однако в присутствии бензола в качестве растворителя и при применении динитрила азоизомасляной кислоты скорость полимеризации в отношении к концентрации мономера медленно падает. Некоторые данные (полимеризация при  $40^\circ$ ) приводятся в табл. 38.

Это явление, так же как и при полимеризации в присутствии перекиси бензоила, объясняется реакциями передачи цепи через бензол. Однако более позднее исследование\*\* показало, что при изучении разложения динитрила азоизомасляной кислоты в очень разбавленных растворах различных растворителей нельзя найти доказательства тому, что образующиеся при распаде этого инициатора (2-циано-2-пропильные) радикалы могут легко отнимать водород от винильных мономеров. Автор исследования полагает, что в этом случае единственным методом иницирования реакционных цепей является присоединение (2-циано-2-пропильных) радикалов к молекулам мономера.

Исследование кинетики полимеризации винилацетата в бензоле при  $60^\circ$ , инициируемой динитрилом азоизомасляной кислоты,\*\*\* показало, что скорость полимеризации пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора, что  $\frac{1}{\bar{P}}$  является линейной функцией от  $\frac{V}{M^2}$  (при постоянной концентрации инициатора), где  $\bar{P}$  — средняя степень полимеризации винилацетата,  $V$  — скорость полимеризации и  $M$  — концентрация мономера.

**Влияние поверхности на полимеризацию винилацетата.** Выполненные исследования не дают возможности дать окончательный ответ на вопрос о влиянии поверхности (стенок сосуда) на полимеризацию винилацетата. Каменская и Медведев полагают, что стенки сосуда не играют в полимеризации винилацетата никакой роли. Павлушин и Поляков\*\*\*\* прихо-

\* Overberger и др., J. Am. Chem. Soc., 71, 2661 (1946).

\*\* Bevington, J. Chem. Soc., 3707 (1954).

\*\*\* Matsumoto, Maeda, J. Polymer Sci., 17, 435 (1955).

\*\*\*\* А. Павлушин и М. Поляков, ДАН СССР, 68, 296 (1948).

т. однако, к другому выводу. В проведенном ими исследовании скорость реакции полимеризации винилацетата измерялась по тепловыделению в результате экзотермичности полимеризации. Реакция велась в ампулах, окруженных муфтой, эвакуированной до  $10^{-5}$  мм, в присутствии перекиси бензола (0.5%). Температура реакционной смеси измерялась с точностью  $\pm 0.05^\circ$ . Основным критерием для суждения о влиянии поверхности на скорость полимеризации являлась зависимость от этого фактора периода индукции, предшествовавшего автокаталитической стадии реакции. Вторым критерием являлось влияние указанного фактора на вязкость бензольных растворов получаемых полимеров. Увеличение поверхности достигалось путем введения в сферу реакции насадки в виде стеклянных бус. В опытах насадкой наблюдалось уменьшение периода индукции, причем при уменьшении диаметра бус при постоянной их навеске (увеличение поверхности) индукционный период укорачивается. Вязкость полимеров, полученных при реакции с введением в реакционный сосуд насадки, значительно выше, чем у полимеров, полученных без таковой. Найденная зависимость скорости полимеризации от величины поверхности твердой фазы (при увеличении поверхности скорость линейно возрастает), по мнению авторов, указывает на гетерогенно-гомогенный механизм процесса.

Те же авторы совместно с Корниенко и Шаля,\* используя описанную методику полимеризации в ампулах, показали, что в условиях плохого теплоотвода полимеризация винилацетата обладает сильно выраженной автокаталитической и даже взрывной кинетикой. Начальная температура влияет только на период индукции и на вязкость получаемого поливинилацетата. С повышением начальной температуры период индукции сначала до  $70^\circ$  резко сокращается, а затем (при температуре  $70-85^\circ$ ) уменьшается все сравнительно слабо. Кинетика полимеризации несомненно зависит от количества мономера и диаметра ампул. Авторы считают, что нельзя автокаталитическую, и взрывную полимеризацию считать только цепным разветвляющимся процессом. Цепной механизм процесса имеет место в начальной стадии полимеризации, на что указывает наблюдаемая идентичность зависимости вязкости и периода индукции от одних и тех же факторов (и вязкость, и период индукции уменьшаются с ростом начальной температуры и количества катализатора). В дальнейшем, по мнению авторов, вероятнее всего имеет место перерождение цепного механизма в тепловой, детонационный, взрывной.

Винилацетат способен полимеризоваться из газовой фазы не только под влиянием фотохимических воздействий (см. выше), но и при воздействии инициаторов. Такая полимеризация была осуществлена, например, на шелковой ткани.\*\*

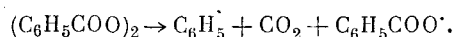
Шелковая ткань погружалась в водный раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  концентрации 0.01—1%, затем ткань отжималась и подвешивалась в герметически закрываемый сосуд. Воздух откачивался и сосуд заполнялся парами винилацетата. Винилацетат полимеризовался на ткани при температуре до  $70^\circ$  в течение 2—11 час. Добавки гексадецилового эфира (0.1%),  $\text{NaHSO}_3$ , триэтанолamina, глицина ускоряют полимеризацию. При  $30^\circ$  продолжительность полимеризации составляет 8 час. Энергия активации полимеризации  $\sim 8.5$  ккал./моль.

\* М. Поляков, А. Павлушин, Г. Корниенко, В. Шаля, РФХ, 25, 647 (1951).

\*\* Nagisi, Arai, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 56, № 10, 763 (1953).

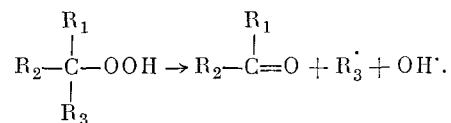
### Инициаторы для полимеризации винилацетата и других сложных виниловых эфиров

Важнейшими из применяемых на практике инициаторов для полимеризации виниловых эфиров являются перекись бензоила, перекись ацетилбензоила, перекись лаурила, перекись олеила, перекись третичного бутила, гидроперекись циклогексила, перекись водорода, соли перекислот, динитрилазонизомасляной кислоты, диазоаминобензол, тетраэтилсвинец и др. В литературе имеется указание на применение более 200 инициаторов радикальной полимеризации. Для оценки действия того или иного инициатора имеют значение два обстоятельства: число свободных радикалов, образующихся в единицу времени, и активность радикалов. Скорость полимеризации различных мономеров при воздействии одного и того же инициатора различна. Например, иницирующее действие перекиси бензоила на полимеризацию диенов в 10000—100000 раз слабее, чем на полимеризацию виниловых соединений (что может быть объяснено расходом перекиси бензоила на окисление диенов). Диазоаминобензол одинаково активен при полимеризации как диенов, так и виниловых соединений. Различие в действии инициаторов объясняется в основном числом радикалов, образующихся из данного инициатора в сравнимых условиях. Механизм распада инициаторов детально изучен для ряда их представителей. Перекись бензоила, как уже указывалось, распадается по следующей схеме:



Как указывалось выше, Медведев показал,\* что при полимеризации винилацетата активным центром является свободный радикал  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}\cdot$ , входящий в состав полимерной молекулы. То, что осколки молекул инициатора входят в состав полимера, было показано при применении в качестве инициатора, например, перекиси *n*-бромбензоила или других инициаторов, содержащих атомы хлора, брома, азота.

Разложение третичных гидроперекисей может быть изображено следующей схемой:

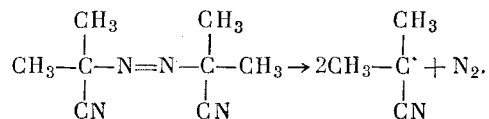


Предполагается, что сначала разрывается связь O—O. При невысокой температуре распад гидроперекиси может остановиться на этой стадии (например, распад гидроперекиси циклогексила \*\* при 80°). При этом выделяется кислород и образуется третичный спирт. Обычно же после разрыва связи O—O распадается связь C—C у наиболее тяжелого радикала ( $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ ) с образованием кетона. Образующиеся свободные радикалы  $\text{R}_3\cdot$  и  $\text{OH}\cdot$  при наличии ненасыщенного мономера могут явиться активными центрами для роста цепи полимера. Таким образом, то или иное направление распада гидроперекиси определяется температурой реакции.

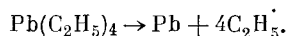
\* С. Каменская, С. Медведев, Acta Physicochim. URSS, 13, 565 (1940); С. Медведев, О. Корицкая, Е. Алексеева, ЖФХ, 17, 391 (1943); K h a g a s c h, B r o w n, J. Am. Chem. Soc., 61, 3432 (1939).

\*\* К. Иванов, Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводов. Гостоптехиздат, М.—Л., стр. 168 (1949).

Распад таких инициаторов, как диазоаминобензол, динитрил азоизомасляной кислоты и др., осуществляется при температуре 120° (для динитрила азоизомасляной кислоты) с выделением азота по схеме

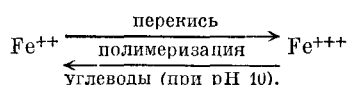


Тетраэтилсвинец распадается по уравнению \*



**Окислительно-восстановительные системы.** Скорость распада перекиси может быть увеличена в присутствии восстановителей. Активирующее действие восстановителей в процессе радикальной полимеризации было показано Чиликиной и Медведевым\*\* в 1939 г. на примере реакций, протекающих под воздействием гидроперекисей в присутствии ароматических аминокислот. Среди восстановителей особое значение имеют соли металлов переменной валентности ( $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Cu}^+$  и др.), а также другие органические и неорганические восстановители (фруктоза, глюкоза и другие сахара, диоксималеиновая кислота и ее эфиры, сульфит, гидросульфит и др.). Возможность применения окислительно-восстановительных систем в полимеризационных процессах была впервые установлена Долгопловым на примере углеводов и аскорбиновой кислоты в 1939—1940 гг. В последующие годы им же были изучены другие более эффективные системы на основе применения полифенолов, сульфитов и бисульфитов, закисных солей железа и др.\*\*\*

В зарубежной литературе первые сообщения по вопросу применения окислительно-восстановительных систем в полимеризационных процессах появились в 1946—1947 гг. Уолл\*\*\*\* показал, что весьма активной для полимеризации является система, состоящая из перекисей и солей железа в комбинации с углеводами. Основной реакцией, вызывающей полимеризацию, является реакция между перекисью и закисным железом, а образовавшееся окисное железо восстанавливается углеводами в закисное железо:



Таким образом, возникает обратимый окислительно-восстановительный процесс, продолжительность жизни которого определяется концентрацией перекиси и восстановителя. Общий эффект такой системы значительно выше, чем в системе из перекиси и одного восстановителя. Применение окислительно-восстановительных систем имеет особое преимущество при эмульсионной полимеризации в водной среде. Однако возможно использование таких систем и в углеводородной среде. В окислительно-восстановительных системах полимеризация может быть осуществлена с достаточной скоростью при низкой температуре (ниже 0°), что имеет практическое значение, так как при низкой температуре могут быть по-

\* Koornjman, Ghijsen, Rec. Trav. Chim., 66, 247 (1947).

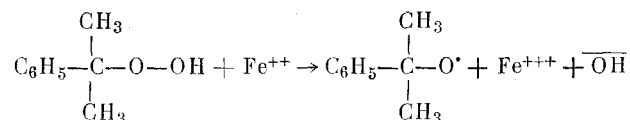
\*\* Е. Чиликина, С. Медведев, ЖФХ, 13, 120 (1939).

\*\*\* Б. Долгоплов и др., Труды ВНИИХ, Л. (1948).

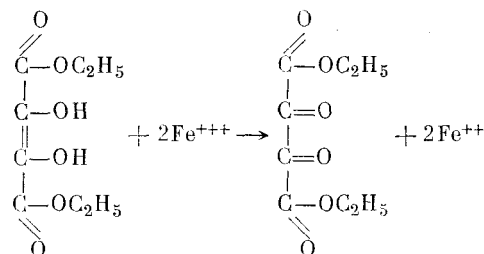
\*\*\*\* Wall, J. Am. Chem. Soc., 71, 919 (1946).

лучены менее разветвленные полимеры с лучшими механическими свойствами. Долгоплюск с сотрудниками показали возможность применения для полимеризации в углеводородной гомогенной среде окислительно-восстановительной системы, состоящей из гидроперекиси изопропилбензола, диоксималеиновой кислоты или ее диэтилового эфира и нафтената железа. Процесс протекает в две стадии:

I стадия:



II стадия:



Авторы установили также, что по механизму инициирующего действия в углеводородных средах можно различать два типа окислительно-восстановительных систем. Первый тип систем характеризуется тем, что окисление восстановителя кислородом протекает с образованием перекиси водорода без участия солей металлов переменной валентности, например окисление фенилгидразина, гидразобензола и некоторых диенолов в углеводородных растворах кислородом воздуха ведет при обычных температурах к образованию перекиси водорода. Распад последней ведет к инициированию цепного окислительного процесса. В системах второго типа окисление протекает только с участием солей тяжелых металлов. Первым актом является восстановление нафтената окисного железа в закисную соль. Второй акт — окисление кислородом нафтената закисного железа — протекает на холоду, практически мгновенно, с образованием промежуточных перекисных форм. Последние в результате реакции с восстановителем регенерируют закисные формы железа с одновременным образованием радикалов, характерных для распада перекиси водорода. Эта система весьма эффективна и при водно-эмульсионной полимеризации. Как реакция окисления  $\text{Fe}^{++}$  в  $\text{Fe}^{+++}$ , так и обратная реакция восстановления под влиянием диоксималеиновой кислоты в водных растворах при  $0^\circ$  протекает почти мгновенно. Процесс может вестись с достаточной скоростью при температуре от  $0^\circ$  до  $-15^\circ$  (при добавке спиртов, снижающих температуру замерзания смеси).

Ушаков и Иванов\* показали на примере сополимеризации винилформиата, что в такого рода процессах большую роль играет кислотный остаток в железной соли, вводимой в окислительно-восстановительную систему. Так, замена нафтената железа стеаратом железа привела к ускорению полимеризации в несколько раз.

Действие различных инициаторов в процессе полимеризации винилацетата было освещено в ряде исследований. Отмечалось (Брит. п. 462165).

\* С. Ушаков, С. Иванов, Изв. АН СССР, ОХН, № 12, 1465 (1957).

то в ряду органических перекисей особенно эффективны для полимеризации винилацетата перекиси высших алифатических жирных кислот (также перекиси кротоновой,  $\beta$ -хлормасляной,  $\beta$ -оксимасляной, олеиновой и других кислот). Степень полимеризации винилацетата при прочих равных условиях получается тем выше, чем длиннее углеродная цепь перекислоты. Указывается также на особые преимущества некоторых смешанных перекисей, например перекиси ацетилбензоила (Герм. п. 636315)  $\text{H}_3\text{COOOCOC}_6\text{H}_5$  для полимеризации винилацетата, винилпропионата, винилбутирата и других сложных виниловых эфиров. Преимуществом перекиси ацетилбензоила является возможность вводить ее в меньшем по сравнению с перекисью бензоила количестве (0.15—0.30% по весу винилового эфира). Вследствие большей активности перекиси ацетилбензоила полимеризация протекает быстрее. Так как в полимере остается меньшее количество инициатора, то полимер оказывается более тепло- и светостойким.

Кинетика распада перекиси бензоила в циклогексаноне, ксилоле, хлорбензоле и бутилацетате подчиняется уравнению

$$-\frac{d(A)}{dt} = K_1[A] + K_2[A^n],$$

где  $n=1.5$  (в некоторых случаях  $n=2$ ). Относительные значения скорости иницирования, вычисленные из скорости полимеризации винилацетата в указанных растворителях, близки к относительным значениям констант индугированного распада перекиси в этих же растворителях.\*

Константы скорости распада различных перекисей изучались Юрженко.\*\* Опыты проводились при температуре 60°.

Таблица 39

Константа скорости распада различных перекисей

| Вид перекиси   | В воде                      | В 3%-м растворе олеата натрия + 0.32 г-экв./л $\text{Na}_2\text{CO}_3$ |
|--|-----------------------------|--|
| Перекись водорода . . . . .                          | 0.00274                     | 0.300  |
| Перборат натрия . . . . .                            | 0.0502                      | 0.238  |
| Персульфат калия . . . . .                           | 0.00021                     | 0.00125  |
| Гидроперекись третичного бутилового спирта . . . . . | Следы разложения за 10 час. | 0.00067  |
| Перекись бензоила . . . . .                          | В бензоле 0.00184           | В эмульсиях бензола 0.00196  |

Расчет констант скоростей производился по формуле для мономолекулярных реакций. По значению констант скорости перекиси располагаются в следующий ряд:

а) высокоустойчивые: гидроперекись третичного бутилового спирта,  $K=0.00067$  (в 1—1.5%-м растворе за 14 час. распадается на 25—30%);

б) средней устойчивости: персульфат калия,  $K=0.00125$  и перекись бензоила,  $K=0.00196$  (в 1—1.5%-м растворе за 14 час. распадаются первая на 65%, вторая на 85%);

\* Muller, Chem. listy, 49, № 9, 1283 (1955); Сб. чехосл. хим. работ, 21, № 1, 216 (1956).

\*\* Т. Юрженко, Труды Третьей конференции по высокомолекулярным соединениям, Изд. АН СССР, М.—Л., стр. 112 (1948).



в) малостойкие: перекись водорода,  $K=0.300$  и перборат натрия,  $K=0.238$  (в 1—1.5%-м растворе за 10—15 мин. обе разлагаются почти полностью).

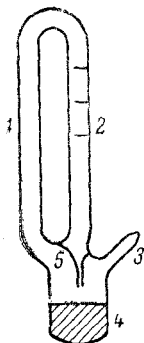


Рис. 24. Вискозиметр Фурда.

Объяснение см. в тексте.

По иницирующей активности перекиси располагаются следующим образом: высокоактивные — гидроперекись третичного бутилового спирта; средней активности — персульфат калия; малой активности — перекись бензоила.

Наиболее активное воздействие на скорость распада оказывает карбонат натрия, в меньшей степени NaOH и еще в меньшей — аммиак. Ускоряющее действие оснований на распад перекисей особенно усиливается в присутствии мыл.

Было проведено сравнение полимеризации винилацетата под действием перекиси бензоила, динитрила азоизомасляной кислоты и персульфата аммония.\* Полимеризация проводилась в среде смешанных растворителей: диоксан—вода и уксусная кислота—вода. Винилацетат очищался перегонкой в присутствии перекиси бензоила.\*\*

Растворители (диоксан и уксусная кислота) очищались перегонкой и вымораживанием. 10 мл смеси мономера, растворителя и инициатора вводились в вискозиметр типа Фурда\*\*\* (рис. 24).

Смесь вводится через боковой отросток (3), затем сосуд вакуумируется и отросток запаивается. Для определения вязкости в процессе полимеризации реакционная смесь из резервуара (4) путем наклонения вискозиметра через трубку (1) переводится в (2). Вязкость определяется по времени истечения объема жидкости между метками на трубке через капилляр (5). Перед запаиванием реакционная смесь охлаждалась смесью твердой углекислоты и метанола и запаивание производилось при остаточном давлении ~2 мм. Вязкость реакционной смеси определялась через 5—10 мин. при 60°. После достижения выхода полимера ~10% вискозиметр вскрывался. Степень полимеризации определялась вискозиметрически по уравнению  $[\eta] = 7.94 \times 10^{-4} \times P^{0.62}$  для раствора поливинилацетата в ацетоне при 30°. Скорость реакции отвечает нулевому порядку в пределах нескольких процентов выхода. Зависимость между скоростью реакции и корнем квадратным из концентрации катализатора представлена на рис. 25.

При применении персульфата аммония скорость полимеризации винилацетата несколько выше, чем при применении перекиси бензоила и дини-

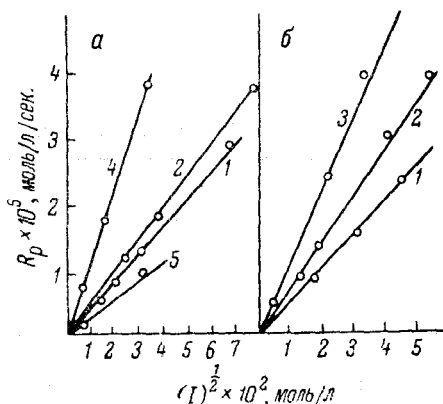


Рис. 25. Скорость полимеризации винилацетата в диоксане и уксусной кислоте.

Скорость полимеризации ( $R_p$ ) и корень квадратный от концентрации ( $C$ )  $^{1/2}$ : а — винилацетат в диоксане; б — винилацетат в уксусной кислоте. 1 — с перекисью бензоила; 2 — с динитрилом азоизомасляной кислоты; 3 — с персульфатом аммония; 4 — начальная; 5 — средняя с персульфатом аммония.

\* Okamura, Motoyama, J. Polymer Sci., 17, 428 (1955).

\*\* Bartlett, Nozaki, J. Am. Chem. Soc., 68, 2377 (1946); Matsumoto, Chem. High Polymers (Japan), 7, 402 (1950).

\*\*\* Ford, J. Chem. Soc., Jan — March, 48 (1940).

илааизомазасной кислоты. Эти данные (Окамура и Мотояма) отличаются от данных других (более ранних) исследователей,\* которые нашли, что скорость полимеризации с персульфатом аммония в 5 раз больше, чем с перекисью бензоила. Средняя степень полимеризации и скорость реакции описываются уравнением

$$\frac{1}{\bar{P}} = C_m + C_s \frac{S}{M} + C_i \frac{J}{M} + d^2 \left( \frac{R_p}{M^2} \right),$$

где  $J$ ,  $S$ ,  $M$  — концентрация инициатора, растворителя и мономера, а  $R_p$  — средняя степень полимеризации и скорость полимеризации,  $C_i$  и  $C_s$  — константы переноса для мономера, инициатора и растворителя. Третьим членом в правой части уравнения обычно (при малой концентрации инициатора) можно пренебречь. При постоянной концентрации мономера и растворителя зависимость между  $\frac{1}{\bar{P}}$  и  $R_p$  является линейной, что и подтверждается данными опыта (рис. 26).

Для винилацетата  $d^2$  имеет почти одинаковое значение со всеми тремя инициаторами ( $d^2=19.0$  в уксусной кислоте при  $60^\circ$ ). Степень полимеризации винилацетата в гомогенной среде не зависит от природы инициатора.

Была изучена также активность замещенных перекисей бензоила в процессе полимеризации винилацетата.\*\* Полимеризация винилацетата, инициируемая перекисью бензоила и ее производными, проводилась при температуре  $40^\circ$  в отсутствие воздуха в течение 10 час. и при  $60^\circ$  в течение 2 час. В отношении инициирования полимеризации винилацетата перекиси делятся на две группы. В первую группу входят  $n,n'$ - $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $m,m'$ - $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $n,n'$ - $\text{CH}_3$ ,  $m,m'$ - $\text{CH}_3$ ,  $n,n'$ - $\text{Cl}$  и незамещенная перекись бензоила; во вторую группу входят  $m,m'$ - $\text{Cl}$ ,  $n,n'$ - $\text{CN}$ ,  $m,m'$ - $\text{CN}$ ,  $n,n'$ - $\text{NO}_2$ ,  $m,m'$ - $\text{NO}_2$ . В каждой из этих групп средняя скорость полимеризации за указанное время линейно убывает с ростом квадратного корня из константы диссоциации соответствующей замещенной бензойной кислоты, однако во второй группе наклон прямых и абсолютные величины скорости полимеризации винилацетата значительно меньше, чем в первой группе. Если сравнить действие перекиси на полимеризацию винилацетата и стирола, то оказывается, что при инициировании перекисями первой группы скорость полимеризации винилацетата больше, чем стирола, в 6 раз при  $40^\circ$  и в 10 раз при  $60^\circ$ . При инициировании перекисями второй группы различие в скоростях полимеризации винилацетата и стирола меньше. Реакция распада перекисей с винилацетатом во всех случаях имеет первый порядок при  $40^\circ$ , но отклоняется от первого порядка при  $60^\circ$ . При  $40^\circ$  только в случае перекиси  $n,n'$ -диметоксибензоила наблюдалось выделение  $\text{CO}_2$ . Исходя из того, что инициатором полимеризации при  $40^\circ$  является радикал  $\text{RCOO}^\cdot$ , авторы вычислили отношение скорости полимеризации (в моль/л/мин.) к числу молей образовавшегося  $\text{RCOO}^\cdot$ . Для всех перекисей первой группы эта

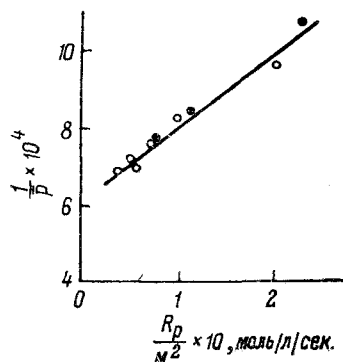


Рис. 26. Зависимость между  $\frac{1}{\bar{P}}$  и  $R_p$  для винилацетата.

\* Sengupta, Palit, J. Chem. Soc., 3278 (1951).

\*\* Takebayashi и др., Bull. Chem. Soc. Japan., 26, № 8, 475 (1953).

величина равна 0.19, для второй группы 0.06—0.08. При 60° выделение  $\text{CO}_2$  наблюдалось у перекисей первой группы и не было обнаружено у перекисей второй группы. Количество  $\text{CO}_2$  уменьшалось с уменьшением электроположительности заместителя. Данные авторов подтверждают, что скорость полимеризации зависит как от скорости распада перекиси, так и от активности образующихся при этом радикалов.

Наряду с органическими перекисями и динитрилом азоизомасляной кислоты в качестве инициаторов полимеризации винилацетата применяются и другие азосоединения. Так (Амер. п. 2520338), рекомендуется, например, применение азосоединений, содержащих карбоксильную и циано-группы. Для получения такого инициатора смесь 138 г 25%-го водного раствора  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COONa}$  и 25 г  $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  нагревается в течение 6 час. при 100°, затем охлаждается и обрабатывается 80 г жидкой  $\text{HCN}$ . После хлорирования до прекращения абсорбции получается 66%  $\alpha, \alpha'$ -азобис-( $\alpha$ -метил- $\gamma$ -карбокси)-бутирнитрила.

Предлагается (Канад. п. 494225) применение азосоединений, у которых две валентности ациклической группы  $-\text{N}=\text{N}-$  связаны с третичными атомами углерода, которые в свою очередь соединены с атомом углерода карбоксильной группы, находящейся в составе сложноэфирной группы.

Скорость полимеризации винилацетата увеличивается при применении смешанных инициаторов (Амер. п. 2565783), например 1% перекиси бензоила или бутирила в качестве главного инициатора и 0.05—0.8% кислорода в качестве добавочного инициатора. Кислород может быть введен в любом виде (свободный кислород, щелочные персульфаты, перекись водорода). Кроме мономерных перекисей, могут быть применены в качестве инициатора и полимерные перекиси (Австрал. п. 161293), например перекись полимера этиленового производного, содержащего не менее пяти элементарных звеньев. Полиметилметакрилат, хранившийся на воздухе, способен иницировать полимеризацию целого ряда ненасыщенных мономеров, что объясняется образованием полимерных перекисей,\* легко обнаруживаемых йодометрическим методом.

Прогрев (хранившегося на воздухе) полиметилметакрилата в течение 40 час. при 65° практически полностью уничтожает его активность. Полиметилметакрилат, не соприкасавшийся с воздухом, активностью не обладает. Полимерные радикалы, способные иницировать процесс полимеризации ненасыщенных мономеров, могут быть получены не только при распаде перекисей (или других групп), но и путем механической деструкции линейных полимеров с достаточно большим молекулярным весом (Голл. п. 75849). В качестве исходных линейных полимеров предлагается использовать поливинилацетаты с молекулярным весом не менее  $1 \times 10^4$  и не более  $9 \times 10^6$  (лучшие результаты получаются при молекулярном весе, лежащем в пределах  $7.5 \times 10^4$  и  $7 \times 10^6$ ). Деструкция полимера осуществляется путем быстрого перемешивания, размалывания или пропускания раствора поливинилацетата через шестеренчатые или поршневые насосы, а также при облучении ультразвуком. Лучшие результаты получаются при пропускании растворов с большой линейной скоростью через специальные дроссельные устройства или при перемешивании со скоростью  $\sim 4000$  об./мин.

Металло-органические соединения, способные к распаду с образованием свободных радикалов, также могут являться инициаторами полимеризации винилацетата. Исследование таких инициаторов было выполнено

\* Walther Irving, J. Polymer Sci., 14, 411 (1954).

Котомом.\* Чем легче распадается металло-органическое соединение, тем больше образуется свободных радикалов и тем быстрее идет полимеризация.

Было изучено влияние следующих металло-органических соединений на процесс полимеризации винилацетата:  $(C_6H_5)_2Hg$ ,  $(C_6H_5CH_2)_2Hg$ ,  $(C_6H_{11})_2Hg$ ,  $(CH_3OC_6H_4)_2Hg$ ,  $(C_{10}H_7)_2Hg$ ,  $CH_3HgC_{10}H_7$ ,  $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2Hg$ ,  $(C_{16}H_{33})_2Hg$ ,  $CH_3COOHgC_6H_5$ ,  $HCOOHgC_6H_5$ ,  $C_{10}H_7HgBr$ ,  $C_6H_5HgBr$ ,  $(C_6H_5)_3Bi$ ,  $(C_{10}H_7)_3Bi$ ,  $(C_6H_{11})_4Pb$ ,  $(C_6H_5)_4Pb$ ,  $(C_6H_{11})_4Sn$  и  $(C_6H_5)_4Sn$ .

Опыты проводились при  $100-110^\circ$  в течение 0.5—72 час. Наиболее эффективными оказались  $(C_6H_{11})_4Pb$ ,  $(C_6H_{11})_2Hg$  и  $(C_6H_5CH_2)_2Hg$ ; дифенилртуть действовала слабее. Очень малой активностью обладают фенильные производные Sn и Pb. Остальные металло-органические соединения в этих условиях не ускоряют процесса полимеризации.  $(C_6H_{11})_3Pb$  вызывает очень быструю полимеризацию винилацетата и превосходит по активности  $(C_6H_{11})_4Pb$ .

### Ингибиторы полимеризации винилацетата

Ингибиторы прекращают или замедляют полимеризацию, обрывая растущие цепи полимера и превращая активные радикалы в насыщенные соединения. Кроме того, ингибиторы разрушают перекисные соединения, введенные в мономер в качестве инициатора или образовавшиеся в мономере под влиянием кислорода. Механизм действия ингибитора сводится к отдаче водорода ингибитором для насыщения свободной валентности активного радикала. Превращенный при этом в радикал остаток ингибитора, будучи недостаточно активным, чтобы инициировать полимеризацию, может также обрывать рост цепи путем реакции с полимерным радикалом и превращать растущий полимер в неактивную молекулу. В этом случае ингибитор входит в состав цепи и может быть обнаружен в полимере. Однако имеют место и другие процессы ингибирования, например при применении фенолов. Так, гидрохинон оказывает ингибирующее влияние лишь в присутствии кислорода.\*\* Ингибирующее действие гидрохинона на цепные радикальные процессы обуславливается образованием при восстановлении им перекиси — бензохинона и стабильных семихиноидных радикалов. Введение в мономер ингибиторов увеличивает продолжительность индукционного периода. Некоторые ингибиторы наряду с увеличением индукционного периода обеспечивают и замедление процесса полимеризации. Пригодность и характер действия того или иного ингибитора зависят главным образом от стойкости мономера по отношению к действию тепла и света. Поэтому выбор соответствующего ингибитора зависит прежде всего от свойств мономера. В зависимости от назначения ингибитора применяется (например, при длительном хранении мономера) или такой, который обеспечивает только достаточную длительность индукционного периода, или замедляющий полимеризацию (при перегонке мономера).\*\*\*

При хранении мономеров рекомендуется применение следующих ингибиторов-стабилизаторов:\*\*\*\* бензохинон, толуилхинон, фенантренин, хлоранил, *n*-нитрозодиметиланилин, производные катехина (Амер. п. 2166125, 2181102, 2188772), нитроглицерин и др.

\* М. Котон, ДАН СССР, 88, 991 (1953).

\*\* Kern, Feuerstein, J. Prakt. Chem., 158, 186 (1941); Breitenbach, Ber., 75, 505 (1942).

\*\*\* Ford, J. Chem. Soc., Jan. — March, 48 (1940).

\*\*\*\* И. Шайбер. Химия и технология искусственных смол. Госхимиздат, М.—Л., стр. 66 (1949).

Следует отметить, что нитроглицерин является специфическим ингибитором реакции полимеризации винилацетата. При добавлении нитроглицерина к метилметакрилату и стиролу наблюдается повышение скорости полимеризации. Влияние добавки нитроглицерина на полимеризацию винилацетата иллюстрируется данными,\*

Таблица 40

Действие нитроглицерина на полимеризацию винилацетата

| Количество нитроглицерина, % | Выход поливинилацетата, % |             |
|------------------------------|---------------------------|-------------|
|                              | за 6 часов                | за 12 часов |
| 0                            | 42.8                      | 60.6        |
| 1                            | 7                         | —           |
| 20                           | 0                         | 1.2         |

приведенными в табл. 40. Хорошее стабилизирующее действие оказывает добавка металлических солей органических кислот. Для стабилизации винилацетата применяются, например, резинаты Cu, Zn, Mg, Al и Co в количестве 0.01—0.1% (Амер. п. 2482528). В качестве стабилизаторов при перегонке мономеров рекомендуются также гидразобензол, нитрозо-β-нафтол,

о-нитрофенол, 2—4-динитроанилин, м-динитробензол, 1,3,5-тринитробензол, динитро-о-крезол, 2—4-динитродифениламин, 2—4-динитрофенол, 2—4-динитрофенилгидразин, 2—4-динитротолуол, тринитрофенол, 1,3,8-тринитронафталин, сера и др. Приводим данные по относительной активности некоторых ингибиторов при фотополимеризации винилацетата:\*\*

|             |     |
|-------------|-----|
| Фенол       | 1   |
| Резорцин    | 18  |
| Гидрохинон  | 63  |
| Пирокатехин | 87  |
| Пирогаллол  | 200 |

При переходе от одного мономера к другому не получается большой разницы в интенсивности ингибирующего воздействия. Хороший ингибитор для одного мономера оказывается обычно хорошим и для другого (хотя и имеется ряд исключений).

Специфичность действия ингибиторов иллюстрируется, например, характеристикой ингибирующего действия тринитробензола и серы на полимеризацию винилацетата.\*\*\* Оба указанные вещества являются сильными ингибиторами полимеризации винилацетата, однако кинетика ингибирования полимеризации (определяемая dilatометрическим методом) является отличной. 1,3,5-С<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, прекращая рост двух молекулярных цепей, превращается в вещество, скорость реакции которого с растущими цепями составляет только 7% от скорости реакции тринитробензола, но еще сравнима с действием о-динитробензола. Таким образом, во второй стадии своего воздействия на полимеризацию винилацетата тринитробензол превращается в слабый замедлитель реакции. Поведение серы в общем сходно с поведением тринитробензола. Сера обрывает полимеризацию четырех цепей поливинилацетата, но здесь не удается ясно определить конец ингибирования на этой стадии.

Интенсивное ингибирующее действие на полимеризацию винилацетата оказывают также некоторые низкомолекулярные полимеры ацетилена,\*\*\*\* в частности дивинилацетилен и 1—3-бутадиенилацетилен

\* З. Роговин и Л. Цаплина, ЖПХ, 20, 883 (1947).

\*\* Breitenbach и др., Ber., 71, 1438 (1948).

\*\*\* Bartlett, Kwarth, J. Am. Chem. Soc., 74, 3969 (1952).

\*\*\*\* Georgieff, J. Polymer Sci., 14, 589 (1954).

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ . Для изучения ингибирующего действия данных полимеров ацетилена 20 г винилацетата и 0.4 г перекиси бензоила помещались в эрленмейеровскую колбу емкостью 125 мл и смесь встряхивалась до растворения перекиси. Содержимое колбы нагревалось под обратным холодильником на небольшом огне в течение 1 мин., и затем образец кипятился точно в течение 15 сек., после чего огонь удалялся, колба прикрывалась лабораторным стаканом и измерялось время до начала самопроизвольного кипения образца, которое и служило мерой активности винилацетата. На рис. 27 видно, что уменьшение активности винилацетата пропорционально концентрации дивинилацетилена и 1,3-бутадиенилацетилена от 0 до 25 ч. на миллион. Концентрация между 25 и 50 ч. на миллион приводит к полной неактивности мономера при упомянутой пробе на вскипание. Концентрация дивинилацетилена меньше 490 ч. на миллион частей винилацетата способна предотвратить образование полимера при нагревании до кипения в течение часа в 10 %-м метанольном растворе в присутствии 4 % перекиси бензоила (по весу винилацетата). Таким образом, полимеры ацетилена являются весьма интенсивными ингибиторами для винилацетата, имеющими промышленное значение.

Перед полимеризацией ингибиторы должны быть удалены из винилацетата. Обычным методом удаления ингибиторов является тщательная ректификация мономера. В некоторых случаях ингибиторы (например, принадлежащие к аминам) могут быть удалены путем пропускания безводного винилацетата через катионообменную смолу (Австр. п. 150524).

### Регуляторы полимеризации

Наряду с ингибиторами в процессе полимеризации большую роль играют регуляторы, представляющие собой вещества, воздействующие на процесс полимеризации путем передачи цепи реакции. Введение в реакцию регуляторов дает возможность регулировать среднюю степень полимеризации при сохранении ее скорости. В качестве регуляторов применяются четыреххлористый углерод, дихлорэтан, меркаптаны и другие вещества, могущие легко реагировать со свободными радикалами. Передача цепи в присутствии регуляторов происходит при взаимодействии растущего полимерного радикала с молекулой регулятора, отдающей полимерному радикалу атом водорода (или хлора) и превращающейся в новый свободный радикал, начинающий рост новой цепи полимера. Такой процесс, естественно, приводит к снижению среднего молекулярного веса полимера при сохранении скорости полимеризации. Так как каждая молекула регулятора обуславливает начало роста новой цепи, то регуляторы (подобно инициаторам) входят в состав цепи полимера, что и было обнаружено экспериментальными исследованиями.\* Некоторые из регуляторов, однако,

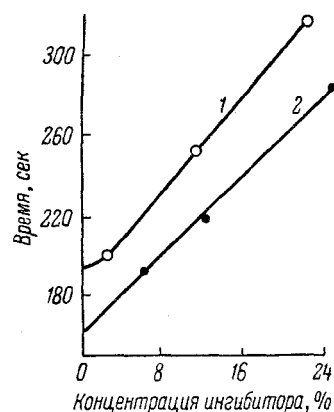


Рис. 27. Изменение активности винилацетата под влиянием полимеров ацетилена.

1 — дивинилацетилен; 2 — бутадиенилацетилен.

\* А. Клебанский, Р. Сорокина, Труды Третьей конференции по высокомолекулярным соединениям, Изд. АН СССР, М.—Л., стр. 10 (1947).

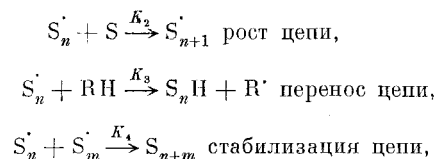
замедляют скорость полимеризации, например *m*-динитробензол и др.\*

Растворители также могут рассматриваться как регуляторы полимеризации, вызывающие передачу цепи (а также активацию молекул мономера при их столкновении с молекулами растворителя, обрыв цепи и др.).

Действие растворителей в процессе полимеризации винилацетата имеет большое значение. Каменская и Медведев \*\* показали, что при полимеризации винилацетата в бензоле происходит передача цепи путем отрыва атома водорода и образования свободного радикала, начинающего новую полимерную цепь. Медведев приводит \*\*\* следующее выражение для коэффициента полимеризации:

$$K_{\pi} = \frac{1}{\delta} = \frac{K_3 n (RH) + K_4 n^2 + K_2 n (S)}{K_3 n (RH) + K_4 n^2},$$

где  $\delta$  — вероятность стабилизации цепей;  $n$  — концентрация активных центров;  $RH$  — концентрация регулятора;  $S$  — концентрация мономера,  $K_2$ ,  $K_3$ ,  $K_4$  — константы скоростей отдельных реакций:



где  $S$  — мономер;  $S_n^{\cdot}$  — полимерный радикал;  $R^{\cdot}$  — новый радикал;  $S_{n+m}$  — стабилизированная цепь. После преобразования и подстановки величины  $n$  предыдущее уравнение может быть выражено следующим образом:

$$K_{\pi} = \frac{K_2 (S)}{K_3 (RH) + (K_1 K_4)^{1/2} S} = \frac{a}{1 + \frac{b}{(S)}}$$

где  $a$  и  $b$  — константы.

При изучении полимеризации винилацетата в растворе \*\*\*\* было охарактеризовано действие ряда растворителей как агентов переноса цепи. Причем оказалось, что это действие увеличивается в следующем порядке: бензол > этилацетат > метилацетат > метиловый спирт > ацетон > толуол > этиловый спирт.

Степень полимеризации полученных поливинилацетатов вычислялась исходя из их характеристической вязкости.

При полимеризации винилацетата с перекисью бензоила в растворе в цетилбромиде \*\*\*\*\* последний действует как агент передачи цепи. Полимер со степенью полимеризации 2400 содержит в среднем 1 атом брома и один радикал цетила на полимерную молекулу. При щелочном омылении полимера цетильная группа не удаляется.

\* Harris, Kolthoff, J. Polymer Sci., 2, 72 (1947).

\*\* С. Каменская, С. Медведев, ЖФХ, 14, 922 (1940).

\*\*\* С. Медведев, О. Корицкая, Е. Алексеева, ЖФХ, 17, 391 (1943).

\*\*\*\* Jnoue, Sakurada, Chem. High Polymers (Japan), 7, 211 (1950).

\*\*\*\*\* Noma, Nishiura, Chem. High Polymers (Japan), 7, 269 (1950).

изучение передачи цепи при полимеризации винилацетата с перекисным инициатором и вычисление передачи цепи для четырнадцати растворителей было выполнено Капуром.\* Перед полимеризацией ацетат дважды фракционировался под вакуумом. Полимеризация проводилась в пробирках из стекла пирекс. Перекись бензоила в количестве 0.04 мол. % смешивалась со свежеперегнанным винилацетатом, 1 мл такого раствора помещалось в пробирку, уже содержащую инициатор. Пробирки охлаждались до 0° и перед запаиванием промывались азотом. Полимеризация проводилась в термостате при 50.05°, примерно до 10%-й конверсии винилацетата. Полученный полимер осаждался из раствора эфиром и сушился под вакуумом при температуре 50°. Молекулярный вес полимера определялся вискозиметрически по уравнению  $[\eta] = KM^a$ . Значения констант были взяты:  $K = 7.02 \times 10^{-4}$ ,  $a = 0.62$ .\*\* Константа передачи цепи определялась из наклона кривой  $\frac{1}{\bar{P}}$  в зависимости от  $\frac{S}{M}$ , где  $\bar{P}$  — средняя степень полимеризации,  $S$  — молярная концентрация растворителя и  $M$  — молярная концентрация винилацетата.

Для реакции передачи цепи, по данным ряда авторов,\*\*\* выведено следующее уравнение на основании бимолекулярного механизма иницирования (приближенно при ряде допущений):

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{1}{\bar{P}_0} + K_c \left( \frac{S}{M} \right),$$

где  $\bar{P}$  и  $\bar{P}_0$  — степень полимеризации с растворителем и без растворителя;  $S$  и  $M$  — молярные концентрации растворителя и мономера;  $K_c$  — константа передачи цепи. Это уравнение соответствует механизму иницирования, предложенному Медведевым и Каменской, предусматривающему, что сперва образуется комплекс винилацетат—перекись бензоила, иницирующий активные центры при столкновении с молекулой мономера.\*\*\*\*

Однако на практике прямые зависимости для  $\frac{S}{M}$  от  $\frac{1}{\bar{P}}$  для различных групп растворителей не встречаются в одной точке, соответствующей  $\frac{1}{\bar{P}_0}$ , т. е. молекулярные веса полимеров в отсутствие растворителя ( $\frac{S}{M} = 0$ ), найденные экстраполяцией данных, полученных при полимеризации в растворе, зависят от растворителей. Таким образом, предположение, что активность свободных радикалов, образующихся при передаче цепи, эквивалентна активности первоначальных радикалов (рис. 28—31), может вызывать сомнение.

\* Kapur, Joshi, J. Polymer Sci., 14, 489 (1954).

\*\* Robertson и др., Can. J. Research, 24, 150 (1946).

\*\*\* Schulz, Dinglinger, Huseman, Z. Phys. Chem., 43, 385 (1939); Smets, Reiske, Bull. Soc. Chim. Belg., 56, 159 (1947); Matheson, J. Chem. Phys., 13, 584 (1945).

\*\*\*\* С. Каменская, С. Медведев, ЖДХ, 14, 922 (1940); С. Каменская, С. Медведев, Acta Physicochim. URSS, 13, 565 (1940).



Изучение передачи цепи при полимеризации винилацетата с перекисным инициатором и вычисление передачи цепи для четырнадцати растворителей было выполнено Капуром.\* Перед полимеризацией винилацетат дважды фракционировался под вакуумом. Полимеризация проводилась в пробирках из стекла пирекс. Перекись бензоила в количестве 0.04 мол. % смешивалась со свежеперегнанным винилацетатом, и 10 мл такого раствора помещалось в пробирку, уже содержащую растворитель. Пробирки охлаждались до 0° и перед запаиванием промывались азотом. Полимеризация проводилась в термостате при  $75 \pm 0.05^\circ$ , примерно до 10%-й конверсии винилацетата. Полученный полимер осаждался из раствора эфиром и сушился под вакуумом при температуре 50°. Молекулярный вес полимера определялся вискозиметрически по уравнению  $[\eta] = KM^a$ . Значения констант были взяты:  $K = 7.02 \times 10^{-4}$ ,  $a = 0.62$ .\*\* Константа передачи цепи определялась из наклона кривой  $\frac{1}{\bar{P}}$  в зависимости от  $\frac{S}{M}$ , где  $\bar{P}$  — средняя степень полимеризации,  $S$  — молярная концентрация растворителя и  $M$  — молярная концентрация винилацетата.

Для реакции передачи цепи, по данным ряда авторов,\*\*\* выведено следующее уравнение на основании бимолекулярного механизма иницирования (приближенно при ряде допущений):

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{1}{\bar{P}_0} + K_c \left( \frac{S}{M} \right),$$

где  $\bar{P}$  и  $\bar{P}_0$  — степень полимеризации с растворителем и без растворителя;  $S$  и  $M$  — молярные концентрации растворителя и мономера;  $K_c$  — константа передачи цепи. Это уравнение соответствует механизму иницирования, предложенному Медведевым и Каменской, предусматривающему, что сперва образуется комплекс винилацетат—перекись бензоила, иницирующий активные центры при столкновении с молекулой мономера.\*\*\*\*

Однако на практике прямые зависимости для  $\frac{S}{M}$  от  $\frac{1}{\bar{P}}$  для различных групп растворителей не встречаются в одной точке, соответствующей  $\frac{1}{\bar{P}_0}$ , т. е. молекулярные веса полимеров в отсутствие растворителя ( $\frac{S}{M} = 0$ ), найденные экстраполяцией данных, полученных при полимеризации в растворе, зависят от растворителей. Таким образом, предположение, что активность свободных радикалов, образующихся при передаче цепи, эквивалентна активности первоначальных радикалов (рис. 28—31), может вызывать сомнение.

\* Kapur, Joshi, J. Polymer Sci., 14, 489 (1954).

\*\* Robertson и др., Can. J. Research, 24, 150 (1946).

\*\*\* Schulz, Dinglinger, Huseman, Z. Phys. Chem., 43, 385 (1939); Smets, Reiske, Bull. Soc. Chim. Belg., 56, 159 (1947); Matheson, J. Chem. Phys., 13, 584 (1945).

\*\*\*\* С. Каменская, С. Медведев, ЖДХ, 14, 922 (1940); С. Каменская, С. Медведев, Acta Physicochim. URSS, 13, 565 (1940).

Результаты определения констант передачи цепи для винилацетата приведены в табл. 41.\*

Наблюдаемые зависимости авторы интерпретируют следующим образом: самое низкое значение  $K_c$  среди исследованных растворителей имеет

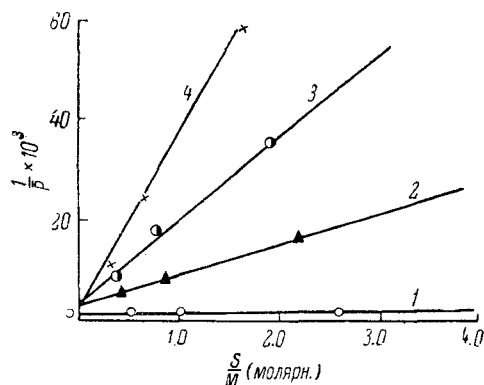


Рис. 28. Зависимость степени полимеризации винилацетата от концентрации в различных растворителях.

1 — бензол; 2 — толуол; 3 — ксилол; 4 — изопропилбензол.

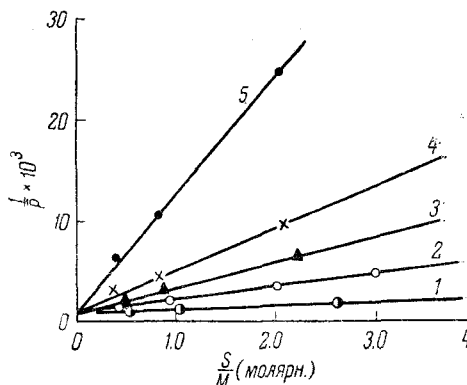


Рис. 29. Зависимость степени полимеризации винилацетата от концентрации в различных растворителях.

1 — бензол; 2 — хлорбензол; 3 — бромбензол; 4 — *o*-дихлорбензол; 5 — хлористый бензил.

бензол, а самое высокое — изопропилбензол. Высокое значение для изопропилбензола может быть объяснено тем, что изопропилбензол имеет один третичный атом С, а известно, что реактивность парафинового водорода по отношению к углеродному атому уменьшается в следующем порядке: третичный > вторичный > первичный. Порядок эффективности

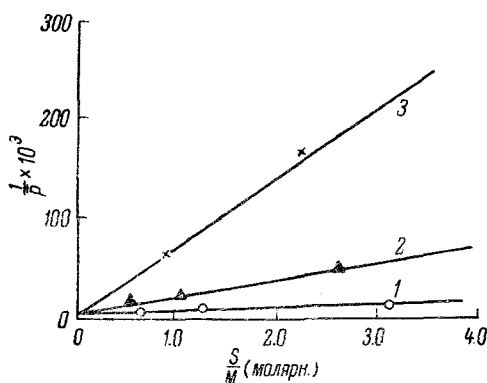


Рис. 30. Зависимость степени полимеризации винилацетата от концентрации растворителей.

1 — ацетон; 2 — метилэтилкетон; 3 — циклогексанон.

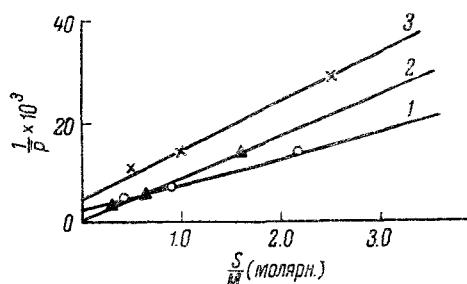


Рис. 31. Зависимость степени полимеризации винилацетата от концентрации растворителей.

1 — *n*-амиловый спирт; 2 — *n*-амилацетат; 3 — вторичный бутиловый спирт.

передачи цепи в ряду галогенированных растворителей следующий: хлорбензол < бромбензол < *o*-дихлорбензол < хлористый бензил. Реактивность метиленового водорода, примыкающего к отрицательной кетон

\* Капур, Joshi, J. Polymer Sci., 14, 489 (1954).

Таблица 41

Полимеризация в присутствии перекиси бензоила в различных растворителях при температуре 75°

| Растворители                        | $\frac{S}{M}$ молярное  | $[\eta]$                | $\frac{1}{P} \times 10^3$ | $K_G \times 10^5$ |
|-------------------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------|
| Бензол . . . . .                    | 0.520<br>1.041<br>2.600 | 0.760<br>0.720<br>0.560 | 1.095<br>1.198<br>1.797   | 3.6               |
| Толуол . . . . .                    | 0.439<br>0.878<br>2.195 | 0.280<br>0.215<br>0.140 | 5.476<br>8.385<br>16.77   | 66                |
| Этилбензол . . . . .                | 0.381<br>0.762<br>1.905 | 0.211<br>0.135<br>0.089 | 8.724<br>17.80<br>34.95   | 166               |
| Изопропилбензол . . . . .           | 0.324<br>0.648<br>1.620 | 0.180<br>0.110<br>0.064 | 11.18<br>24.80<br>59.36   | 356               |
| Хлорбензол . . . . .                | 0.460<br>0.920<br>2.999 | 0.691<br>0.560<br>0.310 | 1.281<br>1.776<br>4.661   | 12.7              |
| Бромбензол . . . . .                | 0.444<br>0.887<br>2.218 | 0.515<br>0.400<br>0.252 | 2.048<br>3.094<br>6.509   | 25.20             |
| o-Дихлорбензол . . . . .            | 0.413<br>0.827<br>2.067 | 0.425<br>0.331<br>0.200 | 2.808<br>4.222<br>9.430   | 42                |
| Хлористый бензил . . . . .          | 0.406<br>0.813<br>2.032 | 0.261<br>0.190<br>0.110 | 6.187<br>10.27<br>24.80   | 118               |
| Ацетон . . . . .                    | 0.623<br>1.255<br>3.139 | 0.353<br>0.264<br>0.159 | 3.711<br>6.033<br>13.70   | 42                |
| Метилэтилкетон . . . . .            | 0.516<br>1.032<br>2.580 | 0.142<br>0.115<br>0.072 | 16.46<br>22.26<br>49.15   | 165               |
| Циклогексанон . . . . .             | 0.447<br>0.894<br>2.235 | 0.106<br>0.063<br>0.034 | 26.27<br>61.59<br>165.0   | 670               |
| n-Амиловый спирт . . . . .          | 0.431<br>0.862<br>2.154 | 0.328<br>0.247<br>0.158 | 4.251<br>6.738<br>13.82   | 56                |
| n-Амилацетат . . . . .              | 0.317<br>0.633<br>1.582 | 0.412<br>0.278<br>0.158 | 2.941<br>5.540<br>13.82   | 87                |
| Вторичный бутиловый спирт . . . . . | 0.505<br>1.010<br>2.527 | 0.191<br>0.150<br>0.100 | 10.39<br>15.02<br>28.94   | 95                |

ной группе, объясняет более высокое значение  $K_c$  для метилэтилкетона, чем для ацетона.\*

Для изученных спиртов более высокое значение  $K_c$  для вторичного бутилового спирта по сравнению с нормальным амиловым спиртом объясняется упомянутыми выше относительными активностями первичного, вторичного и третичного углеродов. Предполагается, что реакция передачи цепи в присутствии ароматических и хлорированных углеводородов происходит более гладко, чем в присутствии спиртов, кетонов, кислот и эфиров. В последнем случае побочные реакции могут играть заметную роль. Например, в случае растворителей с прямой цепью\*\* образующиеся радикалы являются более высокоактивными, чем радикалы, образующиеся в случае ароматических растворителей. Известно также, что процесс разложения перекиси бензоила находится в зависимости от природы растворителя.\*\*\* Однако при всех указанных обстоятельствах зависимость активности передачи цепи от структуры растворителя является несомненной. Следует также отметить, что константы передачи цепи для винилацетата являются более высокими, чем константы для метилметакрилата и стирола в тех же растворителях, за исключением хлорбензола. Правда, вследствие различной скорости роста цепи для различных мономеров сравнение величин их  $K_c$  для различных растворителей не имеет принципиального значения.

Исследование кинетики полимеризации винилацетата в присутствии перекиси бензоила в метаноле и метилацетате при 60° и определение молекулярных весов поливиниловых спиртов,\*\*\*\* полученных омылением полимеров винилацетата вискозиметрическим методом  $[\eta] = 7.50 \times 10^{-4} M^{0.64}$ , дало возможность рассчитать значение  $K_c = \frac{K_n}{K_p}$  для перекиси бензоила, оказавшееся равным 0.09. При расчете были использованы константы передачи через мономер, равные  $2.0 \times 10^{-4}$ , через метилацетат —  $1.56 \times 10^{-4}$ , и через метанол —  $2.26 \times 10^{-4}$  (где  $K_n$  и  $K_p$  — константы передачи и роста цепи).

Передача цепи при полимеризации винилацетата для ряда растворителей была исследована также и при иницировании процесса динитрилом азонмасляной кислоты.\*\*\*\*\* Полимеризация велась при температуре 60° и концентрации инициатора, равной  $5 \times 10^{-3}$  моль/л. Молекулярные веса определялись вискозиметрически  $[\eta] = 1.88 \times 10^{-4} M^{0.63}$ . Для  $K_c = \frac{K_n}{K_p}$  были найдены следующие значения ( $K_c \times 10^4$ ):

|                                 |       |                                 |        |
|---------------------------------|-------|---------------------------------|--------|
| Бензол . . . . .                | 2.96  | Третичный бутиловый спирт . . . | 0.46   |
| Толуол . . . . .                | 20.89 | Ацетон . . . . .                | 11.70  |
| Этилбензол . . . . .            | 55.15 | Метилэтилкетон . . . . .        | 73.80  |
| Изопропилбензол . . . . .       | 89.90 | Метилизопропилкетон . . . . .   | 118.16 |
| Третичный бутилбензол . . . . . | 3.61  | Метилизобутилкетон . . . . .    | 34.52  |
| Циклогексан . . . . .           | 6.59  | Диэтилкетон . . . . .           | 114.39 |
| Метилциклогексан . . . . .      | 11.75 | Уксусная кислота . . . . .      | 1.13   |
| н-Бутиловый спирт . . . . .     | 20.39 | Этилацетат . . . . .            | 1.07   |
| Изобутиловый спирт . . . . .    | 21.75 | Изомасляная кислота . . . . .   | 5.02   |
| Вторичный бутиловый спирт . . . | 31.74 | Хлороформ . . . . .             | 125.18 |

\* K a r u r, J. Polymer Sci., 11, 399 (1953).

\*\* B u r n e t t, M e l v i l l e, Disk. Farad. Soc., 2, 322 (1947).

\*\*\* B a r t l e t t, N o z a k i, J. Am. Chem. Soc., 69, 2209 (1947).

\*\*\*\* M a t s u m o t o, M a e d a, J. Polymer Sci., 17, 438 (1955).

\*\*\*\*\* P a l i t, Proc. Roy. Soc., A 226, № 1164, 82 (1954).

|                         |       |                         |        |
|-------------------------|-------|-------------------------|--------|
| Этилхлороформ . . . . . | 71.11 | Тетрахлорэтан . . . . . | 107.03 |
| Дихлорэтан . . . . .    | 7.18  | Хлорбензол . . . . .    | 8.35   |
| Трихлорэтан . . . . .   | 35.98 |                         |        |

Полимеризация винилацетата в присутствии поливинилацетата, содержащего двойные связи в цепи,\* при 60° протекает со скоростью меньшей, чем в отсутствие упомянутого полимера, с получением поливинилацетата меньшей степени полимеризации вследствие передачи цепи, сопровождающейся неполным ингибированием. Константа передачи цепи через мономер равна  $3 \times 10^{-4}$ . Отношение  $\frac{K_r}{K_p} < 10^{-2}$ , где  $K_r$  — константа скорости реакции взаимодействия радикалов с двойными связями в цепях поливинилацетата, а  $K_p$  — константа роста.

**Кислород в процессах полимеризации.** Среди веществ, влияющих на процесс полимеризации, особое место занимает кислород. В ряде случаев он является эффективным инициатором, в других же служит ингибитором. Кислород замедляет фотополимеризацию винилацетата,\*\* но ускоряет фотополимеризацию стирола.

Наблюдалось, что полимеризация\*\*\* торгового винилацетата замедлялась или ингибировалась молекулярным кислородом при температуре ниже 120°. Период ингибирования объяснялся процессом абсорбции кислорода, во время которого образуются перекиси. При температуре 75° полная полимеризация винилацетата в массе протекала: в азоте в течение 3 час., в воздухе — 10 час. и в кислороде — 19 час.

В то же время винилацетат не полимеризуется при нагревании в отсутствие воздуха, но легко полимеризуется при нагревании при доступе воздуха. Такая двойственная роль кислорода в полимеризации винилацетата может быть объяснена тем, что кислород, введенный в сферу реакции, может действовать совершенно различным образом. Активные молекулы винилацетата легко поглощают кислород с образованием медленнее (чем обычная активированная молекула) реагирующих с мономером перекисных радикалов:  $M \cdot + O_2 \rightarrow M-O-O\cdot$ . Образование такой перекиси может быть установлено посредством химического анализа.\*\*\*\* Эти перекиси могут или образовывать свободные радикалы, распадаясь вследствие своей термической неустойчивости, и вызывать начало полимеризации, или же, наоборот, дезактивировать растущую цепь путем образования прочных полимерных перекисей.

В зависимости от температуры реакции, количества поглощенного кислорода и других условий преобладает первое или второе направление. При повышении температуры реакции увеличивается термический распад перекисей и возникновение новых центров полимеризации (ускорение процесса полимеризации). При комнатной температуре имеет место лишь незначительное разложение перекисей, что увеличивает ингибирующее действие. В малом количестве кислород обычно действует как инициатор, в больших — как ингибитор, реагируя преимущественно с образованием стойких полимерных перекисей. Кислород может играть также роль и в процессе разветвления цепей полимера, вызывая образование в молекуле полимера активных центров, которые в дальнейшем, путем

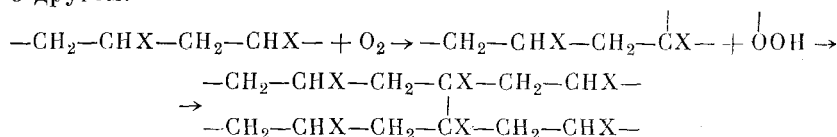
\* Imoto и др., Chem. High Polymers (Japan), 15, 60 (1958).

\*\* Staudinger, Kohlschütter, Ber., 64, 2091 (1931); Staudinger, Schwalbach, Ann., 488, 8 (1931); Hensck, Mod. Plast., 24, № 4, 158. (1946).

\*\*\* Meunier, Vaissière, Comp. Rend., 206, 677 (1938).

\*\*\*\* Barnes, J. Am. Chem. Soc., 67, 217 (1945).

связывания по образовавшимся свободным валентностям, соединяются друг с другом:



Следует, однако, иметь в виду, что для виниловых полимеров (в отличие, например, от полиеновых) вероятность такой реакции мала (вследствие стерических затруднений).

### Гель-эффект (эффект желатинизации)

При полимеризации винилацетата получающийся полимер растворяется в мономере, вследствие чего вязкость системы постепенно увеличивается и к концу процесса реакционная масса становится твердой. Одновременно с повышением вязкости уменьшается концентрация мономера и инициатора.

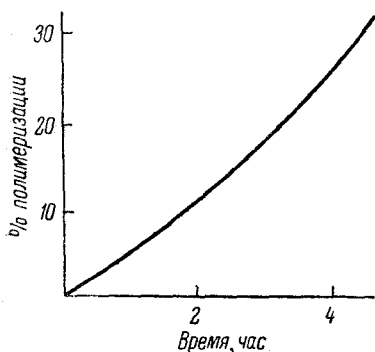


Рис. 32. Полимеризация винилацетата в растворе н-гексана.

тора.

В начальной стадии процесса (примерно до содержания 10 % полимера) полимеризация протекает с постоянной скоростью. Однако с увеличением вязкости системы скорость полимеризации заметно увеличивается (рис. 32), причем пропорционально увеличению скорости полимеризации увеличивается и молекулярный вес полимера.\* Увеличение скорости полимеризации (при прочих равных условиях) наблюдается и в том случае, если в исходном мономере перед началом полимеризации растворить полимер. Это явление носит название гель-эффекта.

Если измерить скорости инициирования и роста цепи, то окажется, что они при повышении вязкости системы остаются неизменными, однако коэффициент обрыва цепи (исчезновение радикалов) при этом уменьшается. Объяснением гель-эффекта может служить то обстоятельство, что увеличение вязкости системы ограничивает подвижность растущего полимерного радикала как целого и скорость диффузии полимерных радикалов понижается. Однако свободный радикал на конце цепи растущего полимера обладает значительной подвижностью, а на коэффициент диффузии мономера не будет влиять даже большое увеличение макроскопической вязкости, и мономер может легко проникать к концу полимерного радикала. Таким образом, замедляется скорость обрыва цепи при соединении двух полимерных радикалов, а скорость роста молекул полимера не изменяется заметным образом вследствие сохранения скорости диффузии полимерных радикалов. Следует отметить, что наличие гель-эффекта в отношении полимеризации винилацетата изучено еще недостаточно. Если в отношении, например, метилметакрилата ускорение полимеризации при повышении вязкости системы не вызывает сомнений, то для полимеризации винилацетата приводятся противоречивые данные, да и само явление гель-эффекта объясняется различным образом. По данным Медведева и

\* Hill. *Fibres from Synthetic Polymers*. Elsevir Publ. Co, New York (1953).

Влияние добавки полимера на скорость полимеризации тем значительнее, чем глубже прошла полимеризация, что объясняется тем, что в вязкой среде затрудняется взаимное насыщение растущих полимерных радикалов. Ускорение полимеризации наблюдается только при добавлении непереосажденного полимера, сохраняемого под вакуумом. При добавлении же переосажденного полимера, в котором в результате растворения произошел процесс взаимодействия свободных радикалов, не только не наблюдается ускорения процесса полимеризации, но даже происходит его замедление. Выказывается также мнение,\*\* что ускорение полимеризации происходит вследствие протекания реакции кинетического разветвления, что, однако, противоречит мнению Праведникова,\*\* который полагает, что возрастание скорости полимеризации (метилметакрилата и метилакрилата) при большей глубине полимеризации связано с увеличением вязкости системы вследствие накопления в ней полимера. Автор исследовал также кинетику фотополимеризации винилацетата при малых скоростях иницирования и низких температурах, а также кинетику послесветовой полимеризации. При полимеризации винилацетата не было обнаружено ускорения полимеризации при повышении вязкости системы, что автор объясняет сравнительно малым молекулярным весом образующихся полимеров. При полимеризации винилацетата ни при какой глубине превращения не наблюдается послесветовой полимеризации, что указывает на то, что отсутствуют процессы, приводящие к образованию активных центров за счет самой мономерно-полимерной системы. Роговин и Цаплина\*\*\*\* приходят к заключению, что влияние вязкости среды при полимеризации винильных соединений не является однозначным фактором. В отличие от метилметакрилата повышение вязкости реакционной среды при полимеризации винилацетата приводит, по данным автора, к замедлению скорости процесса. Влияние вязкости среды, при растворении в винилацетате различных полимеров на скорость полимеризации иллюстрируется авторами следующими данными (табл. 42).

Таблица 42

## Влияние вязкости среды на скорость полимеризации

| Добавленный полимер       | Количество добавленного полимера, % | Выход поливинилацетата, % |
|---------------------------|-------------------------------------|---------------------------|
| Отсутствует . . . . .     | —                                   | 57.7                      |
| Нитроцеллюлоза . . . . .  | 20                                  | 5.2                       |
| Этилцеллюлоза . . . . .   | 20                                  | 15.4                      |
| Ацетилцеллюлоза . . . . . | 20                                  | 13.5                      |
| Поливинилацетат . . . . . | 20                                  | 47.5                      |

Различное влияние вязкости среды на полимеризацию метилметакрилата и винилацетата приводит авторов к выводу, что основные факторы, обуславливающие обрыв растущей цепи полимера, для этих двух мономеров различны и обрыв цепи в результате рекомбинации растущей полимерной цепи не является основным механизмом, регулирующим скорость процесса полимеризации винилацетата.

Для детального изучения гелевого эффекта позднее была применена специальная методика,\*\*\*\*\* позволяющая измерять во все время реакции по-

\* С. Медведев, О. Корицкая, А. Алексеева, ЖФХ, 17, 391 (1943).

\*\* П. Шанторович, С. Медведев, ЖФХ, 23, 1426 (1949).

\*\*\* А. Праведников, Сб. «Вопросы химической кинетики катализа и реакционной способности», Изд. АН СССР, М., стр. 322 (1955).

\*\*\*\* З. Роговин и Л. Цаплина, ЖПХ, 20, 875 (1947).

\*\*\*\*\* Bengough, Melville, Proc. Roy. Soc., 225, 330 (1954).

лимеризации в любой точке общую скорость полимеризации, скорость инициирования и продолжительность существования радикалов (которая может изменяться в пределах  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  сек.). Реакция при этом инициируется фотоинициатором и проводится адиабатически. Температура в системе измеряется термопарой (необходимо знать теплоемкость системы, а также изменение теплосодержания, сопровождающее полимеризацию). Продолжительность существования радикалов может быть определена на любой стадии полимеризации. Значения константы скорости роста цепи ( $K_p$ ) и константы обрыва цепи могут быть легко определены. Исследование реакции полимеризации винилацетата при такой методике показало,\* что при полимеризации при  $0^\circ$  гель-эффект заметен до 50%-й степени конверсии винилацетата, после чего скорость падает и после 75%-й степени конверсии становится весьма малой. Повышение температуры реакции приводит к понижению вязкости системы, гель-эффект исчезает, и скорость реакции понижается. Для процесса полимеризации, осуществленного при  $25^\circ$ , было показано, что продолжительность существования радикалов

Таблица 43

Константы скорости роста и обрыва цепи

| Степень превращения, % | $K_p$ | $K_t \times 10^{-5}$ |
|------------------------|-------|----------------------|
| 4                      | 895   | 240                  |
| 23                     | 1290  | 126                  |
| 46                     | 1980  | 90                   |
| 57                     | 555   | 6.7                  |
| 65                     | 87    | 1.15                 |

возрастает непрерывно в течение всей реакции. При 80%-й степени конверсии винилацетата продолжительность существования радикалов достигает 30 сек. и скорость полимеризации становится очень малой. Значения констант скорости роста и обрыва цепи для разных стадий реакции полимеризации винилацетата приведены в табл. 43.

Константы скорости приведены в моль $^{-1}$ /л/сек. $^{-1}$ .

Константа скорости для реакции обрыва цепи изменяется на начальной стадии реакции. На этой стадии происходит диффузия концевых групп больших полимерных радикалов, определяющая процесс обрыва цепи, вследствие чего изменение вязкости оказывает воздействие на константу скорости реакции обрыва. На более поздней стадии реакции полимеризации вязкость системы становится настолько значительной, что затрудняется даже диффузия мономера. Величина  $K_p$  при этом также падает. Общая скорость реакции вследствие малой подвижности полимерных и мономерных радикалов и молекул мономера приближается к нулю. Применяя окрашенные устойчивые свободные радикалы (например, дифенилпикрилгидразила), можно произвести непосредственное измерение скорости диффузии таких радикалов. Оказалось, что добавка 30% поливинилацетата к мономеру не повлияла на скорость диффузии такого радикала. При добавке 50% полимера константа диффузии уменьшилась в 4 раза и при добавке 75% полимера — почти в 100 раз. Таким образом, вопросы, связанные с выяснением механизма гель-эффекта и его значения в процессе полимеризации винилацетата, требуют дальнейшего детального изучения.

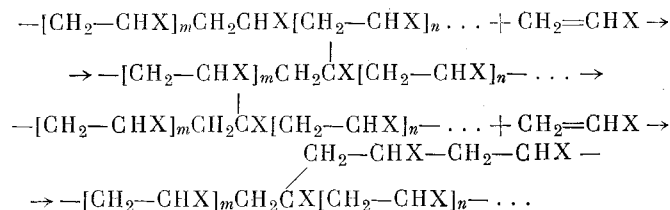
#### РАЗВЕТВЛЕНИЕ ЦЕПЕЙ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

Хотя мономеры винилацетата дивалентны, тем не менее они способны к образованию в процессе полимеризации не только линейных, но и разветвленных структур. Определение механизма разветвления и установле-

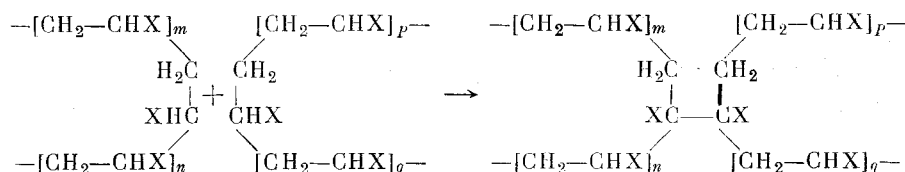
\* Д. Бевингтон и Х. Мелвил, Успехи химии, 25, 1337 (1956).



числа и средней длины ветвей в разветвленном поливинилацетате (полимере вообще), а также установление зависимости между степенью ветвления полимера и его свойствами представляет собой весьма интересную и еще не разрешенную в полной мере задачу. Разветвление виниловых полимеров может осуществляться по следующей схеме:



Поперечные связи в виниловых полимерах, как уже указывалось выше, могут образовываться, когда два радикала соединятся следующим образом:



Такой процесс радикальной рекомбинации, конечно, маловероятен.\*

Другими словами, для инициации таких побочных реакций, как разветвление цепи, необходимо воздействие свободных радикалов или кислорода на цепь полимера, приводящее к отрыву водорода и образованию в основной цепи нового активного пункта, начинающего рост ответвляющейся цепи, т. е. передача цепи полимеру. Исследования действия радикалов на короткие углеводородные цепи показали, что атом водорода при третичном атоме С или при  $\alpha$ -метиленовой группе по отношению к двойной связи отрывается более легко.\*\*

Отношение  $\frac{M_w}{D^2}$ , где  $M_w$  — средний весовой молекулярный вес и  $D$  — средняя длина полимерной цепи в растворе, может быть найдено методом измерения светорассеяния. Если полимер является линейным, то при рассмотрении растворов в определенных растворителях и при определенной температуре это отношение не должно зависеть от молекулярного веса полимера. Полимеры, строение которых приближается к линейному, имеют низкие значения  $\frac{M_w}{D^2}$ ; разветвленные же полимеры вследствие более компактной структуры разветвленных молекул имеют более высокие значения  $\frac{M_w}{D^2}$ . Эта величина для поливинилацетата зависит от условий, в которых осуществлялась полимеризация, т. е. степень разветвленности поливинилацетата может изменяться при изменении методики полимеризации.\*\*\* Минимальная величина  $\frac{M_w}{D^2}$  для поливинилацетатов, полученных в различных усло-

\* Taylor, Tobolsky, J. Am. Chem. Soc., 67, 2063 (1945).

\*\* Smith, Taylor, J. Chem. Phys., 7, 390 (1939); 8, 543 (1940).

\*\*\* Bosworth и др., J. Polymer Sci., 9, 565 (1952).

виях, составляет 0.38 (и ниже). Следует считать, что эта величина соответствует неразветвленному поливинилацетату. Цветков и Котляр\* показали, однако, в противоположность утверждениям, сделанным в работе Босуорта и в других работах, что в поливинилацетате не наблюдается значительных разветвлений. Исследование было осуществлено путем вычисления гидродинамических размеров молекул в растворе по теории Дебая и сопоставления со средней динамической длиной молекулы, вычисленной в предположении линейности цепи полимера, полной свободы вращения и отсутствия объемных эффектов.

Специальный синтез разветвленных поливинилацетатов может быть осуществлен путем передачи цепей полимеру, при отнятии растущими радикалами атома водорода от «мертвой» полимерной молекулы. Такой синтез осуществлялся, например, фотополимеризацией винилацетата\*\* при температуре 55° без растворителя в присутствии поливинилацетата джелва 25 (9.5 моль/л) с динитрилом азоизомасляной кислоты ( $4.20 \times 10^{-3}$  мол.).

Продукты полимеризации характеризовались методом светорассеяния (растворы 0.6 г в 100 мл в этилацетате). Ленеиный поливинилацетат имел средневесовой молекулярный вес 555000 и характеризовался величиной  $D=1280$  Å. Для продукта полимеризации было найдено  $M_w=717000$  и  $D=1210$  Å. Отношение  $\frac{M_w}{D^2}$  составляет соответственно 0.34 и 0.49. Это указывает на образование разветвленных молекул. Расчет, произведенный на основании полученных данных, с учетом глубины превращения, показывает, что образуются разветвления, содержащие до 900 мономерных единиц на неактивную молекулу полимера. Фотополимеризация винилацетата как в отсутствие растворителя, так и в бензоле показала\*\*\*, что полимеризация протекает с непрерывно возрастающей скоростью как в присутствии, так и в отсутствие (заранее введенного) полимера. Значение константы передачи цепи через бензол при 40°  $K_n=3.7$  моль/л/сек. Степень разветвления винилацетата исследовалась также\*\*\*\* путем определения числа сложноэфирных ответвлений. Полимеризация винилацетата инициировалась путем фотохимического разложения динитрила азоизомасляной кислоты. Полимеризация проводилась в блоке под азотом (в отсутствие кислорода и влаги). Степень разветвления характеризовалась в зависимости от температуры полимеризации (от -38 до +31°), степени конверсии (от 6.5 до 16%) и концентрации инициатора (от  $3.9 \times 10$  до  $7.6 \times 10^{-3}$  моль/л). Число сложноэфирных ответвлений определялось путем омыления и последующего реакетилирования полимера.

Среднее число ответвлений на мономерную единицу составляет

$$\bar{\Phi} = \frac{\bar{\varphi}}{\bar{P}_{n,0}} = \frac{1}{P_n} - \frac{1}{\bar{P}_{n,0}},$$

обратное значение которого  $Q = \frac{1}{\bar{\Phi}}$  показывает, на сколько мономерных единиц приходится одно ответвление (здесь  $\bar{\Phi}$  — среднее число ответвлений на полимерную молекулу и  $P_n$  и  $\bar{P}_{n,0}$  — средняя степень полимеризации).

\* В. Цветков, С. Котляр, ЖФХ, 30, 1100 (1956).

\*\* Guzman, An. Real. Soc., espan. fis. y quim., 50, 701 (1954).

\*\*\* Guzman, An. Real. Soc., espan. fis. y quim., 51, 69 (1955).

\*\*\*\* Patat, Potchinkov, Makromol. Chem., 23, 54 (1957).

и после и до омыления). Вместо прямого определения средней степени полимеризации авторы определили характеристическую вязкость  $[\eta]$  и пересчитали полученный вискозиметрически молекулярный вес на соответствующую среднюю степень полимеризации. Молекулярный вес определяли по формуле (для поливинилацетата в бутаноле при 25°)

$$[\eta] = 4.2 \times 10^{-2} M^{0.62}.$$

На основании проведенных исследований было установлено, что у полимеров, полученных при степени превращения не выше 6.5%, заметное разветвление наступает при температуре полимеризации  $\sim 11^\circ$  и увеличивается по мере повышения температуры. При полимеризации при температуре ниже  $11^\circ$  разветвления отсутствуют. При степени конверсии винилацетата 16% заметная разветвленность обнаруживается уже при температуре полимеризации  $-38^\circ$ , которая сильнее, чем разветвленность полимера, полученного при температуре  $31^\circ$  и степени конверсии 6.5%. Процент мономерных единиц в полимере, содержащих ответвления, сильно увеличивается с повышением температуры полимеризации. При температуре  $65^\circ$  в среднем на каждую молекулу поливинилацетата приходится одно ответвление. Эти данные хорошо согласуются с данными Велера\* сотрудниками и Мелвилла,\*\* которые на основании кинетических измерений указывали, что при полимеризации винилацетата в интервале  $60-70^\circ$  практически уже не получается неразветвленных молекул. Таким образом, указанные исследователи исходили из различных представлений о механизме разветвления и применяли различные методы исследования (включая использование радиоактивных изотопов, описываемое ниже). Результаты исследований и сделанные на их основании выводы не являются однозначными. Однако самый факт образования разветвленных молекул поливинилацетата и увеличения степени разветвления по мере повышения температуры полимеризации не вызывает сомнений.

#### ПРИМЕНЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА

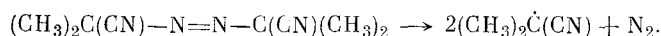
В ряде случаев кинетический анализ оказывается недостаточным для раскрытия тонких деталей процесса.\*\*\* Например, можно установить, что в процессе полимеризации радикалы исчезают попарно, но нельзя ответить на вопрос, происходит ли это путем соединения радикалов или путем диспропорционирования и т. д. При применении меченых атомов, из которых для изучения полимеризации винильных соединений наиболее пригодным является изотоп  $C^{14}$ , можно достаточно надежным путем определить содержание элементарных звеньев, включающих этот изотоп, и таким образом установить точную структуру реагирующих веществ. При изучении стадии обрыва цепи кинетический анализ указывает на то, что обрыв цепи часто наступает при взаимодействии пары радикалов. Изучение этого процесса при использовании меченого  $C^{14}$  инициатора указало на то, что механизм взаимодействия может быть различным для различных мономеров. Например, при диссоциации меченого  $C^{14}$  дини-

\* Wheeler и др., J. Polymer Sci., 8, 421 (1952).

\*\* Burnett, George, Melville, J. Polymer Sci., 16, 31 (1955).

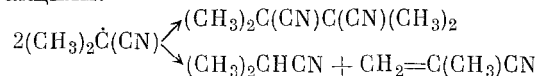
\*\*\* Д. Бевингтон, Х. Мелвилл, Усп. химии, 25, 1936 (1956).

трила азоизомасляной кислоты образуются два меченых (2-циан, 2-пропильных) радикала



Если цепь образуется только присоединением мономеров к радикалу, то каждый полимерный радикал содержит концевую меченую группу. При соединении двух полимерных радикалов образуются полимерные молекулы, содержащие две меченые концевые группы. При обрыве цепи путем диспропорционирования каждая полимерная молекула содержит только одну концевую меченую группу. Для решения вопроса о механизме обрыва в этом случае необходимо определить удельную активность инициатора и средний молекулярный вес полимера.

При применении меченого инициатора можно рассчитать длину кинетической цепи путем сравнения удельной активности инициатора и полимера. Так как длина кинетической цепи равна отношению общей скорости полимеризации (которую легко определить) к скорости инициирования, то, зная длину кинетической цепи, можно вычислить и скорость инициирования. Такой (радиоактивный) метод дает гораздо более точные результаты, чем расчеты, основанные на определении содержания концевых групп обычными аналитическими методами (по содержанию азота, брома и др.). При распаде инициатора, например динитрила азоизомасляной кислоты, только часть разлагающегося азосоединения образует радикалы, способные реагировать с другими веществами. Эффективности инициирования (характеризующаяся процентом радикалов, используемых для образования цепей полимера) для многих систем с динитрилом азоизомасляной кислоты и, в частности, для винилацетата равна  $\sim 60\%$ . «Бесполезно» израсходованные радикалы образуют низкомолекулярные продукты по реакциям:



Содержание продуктов этих реакций может быть определено методом анализа разбавлением изотопов.

Изучение действия ингибиторов также облегчается при применении меченых веществ.

Разветвленность полимеров винилацетата также изучалась методами, основанными на применении радиоактивных веществ.\*

При исследовании винилацетата неактивный мономер полимеризовался в присутствии меченого высокомолекулярного полимера. Разветвления получаются при этом путем передачи цепи полимеру. В полученном продукте реакции фракция наивысшего молекулярного веса состояла из радиоактивного полимера с неактивными цепями. Процесс осуществлялся путем фотополимеризации при 40 и 55°. Меченый поливинилацетат получался ацелированием поливинилового спирта смесью меченого  $\text{C}^{14}$ , уксусного ангидрида и ацетата натрия. Полимеризация проводилась в условиях, обеспечивающих образование низкомолекулярного продукта. Из полученного продукта реакции выделялась наиболее высокомолекулярная фракция, состоявшая из радиоактивного полимера с неактивными цепями. По изменению радиоактивности высокомолекулярной фракции (в расчете на единицу веса

\* Bevington, Guzman, Melville, Proc. Roy. Soc., 221, 437 (1945).

полимера) и по молекулярному весу полимера, полученного при полимеризации чистого винилацетата (в отсутствие полимера) в тех же условиях, рассчитаны число разветвлений, образовавшихся путем передачи цепи через полимер, и длина этих боковых цепей. Отсюда определена константа скорости реакции передачи через полимер ( $K_b$ ) по формуле  $K_b = K_p \left( \frac{M}{C} \right) \left( \frac{n}{N} \right)$ , где  $M$  и  $C$  — концентрации мономера и полимера, выраженные в мономерных единицах,  $n$  — число разветвлений,  $N$  — число полимерных молекул. Для  $K_p$  принята величина  $66 \times 10^3$  моль/л/сек. Имеется сходство между константой скорости реакции передачи цепи полимерным радикалом «мертвой» молекуле полимера и константой реакции переноса цепи, происходящей с тем же полимерно радикалом и мономером (табл. 44).

Таблица 44

Константы скорости реакции передачи цепи

| Радикал         | Молекула          | Температура, °C | Константа скорости, моль/л/сек. |
|-----------------|-------------------|-----------------|---------------------------------|
| Поливинилацетат | Поливинилацетат . | 40              | 8.22                            |
| Поливинилацетат | Винилацетат . . . | 50              | 5                               |

Эти исследования подтверждают, что при полимеризации винилацетата при высокой температуре и большой глубине превращения разветвленность полимера является более значительной, чем при низкой температуре и малой степени превращения (эта зависимость выражена еще сильнее для других мономеров, например стирола и метилметакрилата \*).

Процесс полимеризации винилацетата при низкой температуре ( $-25^\circ$  и  $-38^\circ$ ) характеризуется следующими особенностями.\*\*

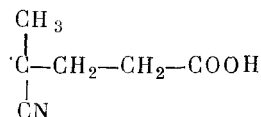
При фотополимеризации при указанных температурах (сенситизатор — динитрил азоизомасляной кислоты) наблюдаются в основном те же закономерности, что и при более высоких температурах ( $27^\circ$ ). Полная энергия активации равна 6.4 ккал./мол. При понижении температуры полимеризации молекулярный вес полимеров (осмотический) сначала возрастает, проходя через максимум при  $-6^\circ$ , потом падает. Определенная методом светорассеяния линейная зависимость между молекулярным весом и среднеквадратичным расстоянием между концами цепи, указывающая на линейное строение полимера, наблюдается только для полимеров, полученных при температуре ниже  $30^\circ$ . При более высоких температурах поливинилацетат имеет разветвленное строение. Исследование фотополимеризации винилацетата в присутствии меченого динитрила азоизомасляной кислоты, содержащего радиоактивный изотоп  $C^{14}$ , указало, что при понижении температуры полимеризации наблюдается увеличение содержания в полимерных молекулах остатков инициатора (от 1.2 до 6). Предполагается, что это может быть связано со вступлением в полимер метакрилонитрильных групп, образовавшихся при диспропорционировании радикалов, возникающих при распаде инициатора.

В целях получения разветвленного поливинилацетата хорошо характеризованной структуры в последнее время была применена особая мето-

\* Wheeler, Ann. N. Y. Acad. Sci., 57, 360 (1953).

\*\* Burnett, George, Melville, J. Polymer Sci., 16, 31 (1955).

дика.\* Сущность ее сводится к тому, что для основной цепи получается поливинилацетат путем низкотемпературной фотополимеризации, проводимой до низкой степени конверсии. Полученный поливинилацетат подвергается частичному гидролизу (до содержания приблизительно 10% звеньев винилового спирта). К цепям такого частично гидролизованного поливинилацетата присоединяются сложноэфирными связями отдельно полученные цепочки низкомолекулярного поливинилацетата, содержащего концевые карбоксильные группы. Ацетатные группы основных цепей частично гидролизованного поливинилацетата были «помечены» радиоактивным изотопом  $C^{14}$  (путем соответствующей обменной реакции), а присоединяемые сложноэфирными связями цепи оставались неактивными, что открывало возможность количественного определения разветвленности путем определения радиоактивности разветвленного поливинилацетата после осуществления эфиризации. Основной полимер получался фотополимеризацией винилацетата при  $-20^\circ$  под действием ультрафиолетового света в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты. При этом образуется поливинилацетат линейного строения. Радиоактивный полимер получался путем полного гидролиза и последующего реактирования в присутствии ацетата натрия меченого  $C^{14}$ , и подвергался фракционированию. Получение низкомолекулярного поливинилацетата (молекулярный вес  $\sim 20000$ ) с концевой карбоксильной группой осуществлялось путем полимеризации в растворе этилацетата в присутствии 4,4'-азо-бис-4-циано-пентановой кислоты, распадающейся с образованием двух радикалов:



Эфиризация осуществлялась различными методами (сплавлением в присутствии пара толуолсульфоновой кислоты, превращением карбоксильных групп полимера в хлорангидридные и реакцией с гидроксильными группами основного полимера в диоксановом растворе, содержащем пиридин). Полимеры на всех стадиях их получения подвергались фракционированию.

Растворимость полученных разветвленных образцов уменьшается с увеличением степени разветвления. Растворы таких полимеров (хотя они и кажутся истинными растворами) при высокой степени разветвления не проходят через тонкие стеклянные фильтры, и их фракционирование не дает обычного распределения по молекулярным весам. Константа  $K'$  (Хаггинса) увеличивается со степенью разветвления.

### РАЗЛИЧНЫЕ МЕТОДЫ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА

Со времени открытия винилацетата появилось большое число патентных предложений по его полимеризации. Для осуществления полимеризации предлагались различные методы, основанные на применении фото- и термических воздействий и использования инициаторов. Поливинилацетат был получен в 1912 г. Клатте, синтезировавшим винилацетат. Полимеризация была им осуществлена при воздействии на винилацетат света (Герм, п. 281682). Методы световой полимеризации винилацетата

\* Melville, Peaker, Vale, Makromol. Chem., 28, 140 (1958).

и других виниловых эфиров предлагались в ряде других патентов (Герм. п. 281687; Австр. п. 70348). По этим предложениям винилацетат подвергался действию прямого солнечного света и облучению ртутно-кварцевой лампой. В зависимости от интенсивности облучения и температуры происходит более или менее быстрая полимеризация с образованием бесцветных прозрачных целлулоидоподобных масс.

Фотополимеризация винилацетата описана также во Фр. п. 656049. Если такую полимеризацию вести в присутствии белковых веществ, то получают каучукоподобные массы. Для практических целей (Брит. п. 697289) предлагалось осуществлять полимеризацию под действием ультрафиолетового света с длиной волны от 1800 до 7000 Å и завершать процесс полимеризации (после соответствующего облучения) при нагревании в темноте. Световая полимеризация винилацетата наблюдалась также Штаудингером и Швальбахом при облучении винилацетата, помещенного в кварцевый сосуд, лучами ртутной лампы. Полимеризация завершалась при обычной температуре за 6—12 час. Было отмечено,\* что при полимеризации винилацетата в различных условиях получают полимеры со степенью полимеризации от 17 до 900.

#### ТЕРМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Полимеризация может наступать и во время процесса синтеза виниловых эфиров, если эта реакция ведется при повышенном давлении и температуре (Герм. п. 373369; Амер. п. 1425130; Брит. п. 156117). Например, 60 г ледяной уксусной кислоты и 1 г уксусного ангидрида помещают в автоклав и пропускают небольшими порциями (26—28 г) сухой ацетилен. Затем реакционную смесь нагревают до 40—60° и постепенно повышают температуру до 120—200° при давлении в 10 ат. Путем изменения температуры, давления и продолжительности реакции могут быть получены полимеры от полужидкой до твердой консистенции с различным молекулярным весом.

В описанных условиях термическая полимеризация фактически инициируется различными примесями, кислородом воздуха и др.

#### ИНИЦИИРОВАННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Основное значение имеет полимеризация, осуществляемая при воздействии инициаторов. Такая полимеризация может быть осуществлена различными приемами, важнейшими из которых являются: а) полимеризация в массе, б) полимеризация в растворителях, в) полимеризация в суспензии и эмульсии. В качестве инициаторов полимеризации в различных описанных процессах применяются самые различные вещества (см. стр. 112). Наряду с настоящими инициаторами предлагается применение и других веществ, которые рассматривались как катализаторы. При соответствующих процессах не получается, однако, чистых высокомолекулярных продуктов полимеризации. Рущинский\*\* проводил полимеризацию винилацетата в присутствии хлористого аммония и серной кислоты (1 капля на 1 мол. винилацетата), однако при этом получался желтый разложившийся продукт и наблюдалось выделение сернистого газа и уксусной кислоты. В качестве катализаторов предлагались также окис

\* Staudinger, Frey, Stark, Ber., 60, 1782 (1927).

\*\* А. Рущинский, ЖПХ, 5, 3 (1932).

серебра (Герм. п. 281688; Австр. п. 70348), уранилнитрат (Брит. п. 319587) и др. Ушаков и Файнштейн \* применяли в качестве катализатора при полимеризации винилацетата уксуснокислый цинк. При температуре 86—90° скорость реакции увеличивается с возрастанием количества добавляемого катализатора (0.1—2.0%). При применении 0.75% катализатора получаются мягкие полимеры; при высокой концентрации катализатора получаются довольно твердые продукты. При одинаковой температуре и количестве катализатора вязкость полимера увеличивается с увеличением времени полимеризации. В последнее время (см. ниже), однако, удалось получить полимеры винилацетата и путем ионной полимеризации.

#### Иницированная полимеризация в массе (блочная полимеризация)

Эта полимеризация может осуществляться в присутствии кислорода (Брит. п. 381693) или кислородсодержащих газов. Указывается также на возможность осуществления полимеризации в присутствии тетраэтилсвинца (Амер. п. 1775882).

Ряд предложений имеет в виду иницирование полимеризации перекисью водорода. Так (Герм. п. 431146), например, 100 ч. винилацетата и 1.5 ч. 3%-го водного раствора перекиси водорода нагревают в течение 2 час. в автоклаве до 110°. Не вошедший в реакцию винилацетат отгоняется с паром. Выход полимера составляет ~ 80%.

Иницирующее действие водной перекиси водорода (Герм. п. 490040) усиливается добавлением щелочнореагирующих веществ: едкого натра, барита, фосфатов, боратов, аммиака, окиси магния, окиси алюминия, окиси цинка, гексаметилентетрамина и пр. Например, 100 ч. винилацетата нагревают с 0.25 ч. фосфорнокислого натрия и 1.5 ч. 3%-й перекиси водорода в автоклаве в течение 3 час. до 110°. Не вступивший в реакцию мономер отгоняется.

При полимеризации с водной перекисью водорода нет необходимости снижать количество воды до минимума. По Герм. п. 615995 применение большого количества воды приводит к ускорению реакции, более легкому выделению полимеризата и упрощению работы. Рекомендуется вводить такое количество воды, чтобы поливинилацетат выпадал в осадок в совершенно набухом состоянии. Особенно благоприятные результаты получаются, если вода имеет слабощелочную реакцию. Для полимеризации виниловых эфиров предложено применение перекисей бария или свинца (Брит. п. 319587). Действие неорганических перекисей значительно усиливается в присутствии воды (Герм. п. 431146). Например, 100 ч. винилацетата, 1.5—2 ч. воды и 0.25 ч. перекиси бария нагревают в течение 3 час. в автоклаве до 110°. Выход полимера 70%. В тех же условиях, но без добавления воды выход полимеризата достигает только 50—60%.

Из перекисных солей (Герм. п. 431146) пригодны перкарбонаты, пербораты, перфосфаты в форме водных растворов, значительно ускоряющие полимеризацию виниловых эфиров. Эти водные растворы перекисных солей еще более активны, чем перекись водорода. Например, 100 ч. винилацетата, 0.25 ч. пербората натрия и 1.5 ч. воды нагревают в автоклаве в течение 3 час. до 110°. Полимеризованный виниловый эфир очищается от мономера отгонкой последнего паром. Выход по этому способу на 20% выше, чем при полимеризации в отсутствие воды и щелочи.

\* С. Ушаков, Ю. Файнштейн, Сб. «Пласт. массы», 2, Химтеорет, Л., стр. 210 (1937).



Предлагается (Фр. п. 836967) вести полимеризацию виниловых эфиров в присутствии персульфата аммония.

Наибольшее значение для полимеризации винилацетата в массе имеют органические перекиси. Эти впервые предложенные Клатте в 1912 г. (Герм. п. 281688) инициаторы часто применяются при полимеризации виниловых эфиров.

В присутствии органической перекиси полимеризация при высокой температуре идет столь бурно, что ее невозможно контролировать. Для преодоления этого затруднения (Австр. п. 70244, 70248) предложено прерывать реакцию после начала полимеризации и затем доводить полимеризацию до конца. Бурная реакция полимеризации может умеряться (Герм. п. 490041; Брит. п. 261406) также путем ведения полимеризации ступенями, отличающимися по содержанию полимера и степени полимеризации. Это дает возможность не только безопасного ведения процесса полимеризации, но и его контролирования для получения желательных продуктов.

Для подобного процесса предлагается, например, следующий состав реакционной смеси: 130 кг винилацетата, 300 г перекиси бензоила и 320 г пропионового альдегида (регулятор). Спокойное течение процесса полимеризации достигается ведением реакции при постепенном повышении температуры путем отведения выделяющейся при реакции теплоты (Брит. п. 381693). Для облегчения контроля экзотермичности реакции полимеризации винилацетата можно проводить ее при постепенном добавлении мономера в реакционную смесь (Амер. п. 1710825). Полимеризация начинается с небольшой частью мономера с 1 % перекиси бензоила при температуре около 70°. Затем мономер добавляется частями при поддержании почти постоянной температуры. Добавляемый холодный мономер снижает температуру смеси и умеряет скорость реакции.

Полимеризацию винилацетата можно также вести непрерывно, путем введения мономера с перекисью бензоила в реакционный сосуд, имеющий форму трубки (Фр. п. 843845). Как уже указывалось выше, более активным инициатором в сравнении с перекисью бензоила является перекись ацетилбензоила (Герм. п. 636315; Фр. п. 748972; Брит. п. 397344).

Продукты с чрезвычайно высокой степенью полимеризации (Брит. п. 462165; Герм. п. 668866; Фр. п. 792963) получают в присутствии перекисей высших алифатических кислот. Степень полимеризации тем выше, чем выше молекулярный вес перекислот. С возрастанием молекулярного веса перекислоты улучшаются свойства полимеров, полученных с помощью таких инициаторов. С возрастанием молекулярного веса инициатора увеличивается растворимость полимеров и вязкость их растворов.

Из перекисей алифатических кислот, содержащих не менее 4 атомов углерода в молекуле, пригодны перекиси масляной, капроновой, каприловой, а также кротоновой, хлормасляной или оксимасляной кислот. Например, смесь 500 ч. винилацетата и 0.5 ч. перекиси масляной кислоты полимеризуют при 80—85°. Нагревание смеси продолжается в течение 20 час. Полученный твердый и прозрачный как стекло продукт растворяют в обычных растворителях поливинилацетата с получением прозрачного раствора. Вязкость подобного полимера в 80—100 раз превышает вязкость полимера, полученного с помощью перекиси бензоила, и в несколько раз вязкость полимера, полученного с помощью перекиси ацетилбензоила.

Предложено также (Герм. п. 281688) применение ангидридов органических кислот в смеси с кислородом или отщепляющими кислород соединениями в качестве инициатора полимеризации виниловых эфиров. Смесь

перекисных солей и ангидридов органических кислот в последнее время часто применяется в качестве инициатора полимеризации. Высокомолекулярные пластические, теплостойкие и механически прочные продукты получают (Фр. п. 706593) путем полимеризации виниловых эфиров при нагревании в присутствии перекисных солей, например персульфатов и ангидридов органических кислот в отсутствие растворителей и разбавителей, с получением полимеризатов, не растворимых в обычных растворителях.

Предложено вести полимеризацию (Амер. п. 2075575) винилацетата в присутствии перекисей органических кислот, например уксусной, щавелевой, бензойной, или их ангидридов.

В качестве инициатора предложено также (Брит. п. 387323, 387335) применять раствор продукта реакции алифатического ангидрида, например уксусного или пропионового в смеси с перекисью натрия, водорода или с натриевым перборатом. Например, смесь 0.6 ч. натриевого пербората и 1.2 ч. уксусного ангидрида с 8 ч. винилацетата и 8.7 ч. толуола оставляют стоять при взбалтывании на 1 день. Затем отделяют раствор от нерастворимого осадка, прибавляют к раствору 92 ч. винилацетата и нагревают с обратным холодильником до 70° и по окончании полимеризации охлаждают. Через 2—3 часа полимеризат выделяют из маточной жидкости.

**Влияние количества инициатора на степень полимеризации.** При полимеризации в массе степень полимеризации поливинилацетата регулируется главным образом количеством вводимого в реакцию инициатора и (в меньшей степени) температурой реакции.

Полимеризация винилацетата в массе изучалась Ушаковым и Файнштейн \* (табл. 45, 46). Количество инициатора (перекись бензоила) менялось от 2 до 0.05% (2, 1.5, 1.0, 0.5, 0.25, 0.1 и 0.05%). С увеличением количества инициатора полимеризация протекала быстрее. После образования неподвижной массы нагрев продолжался еще в течение 15 час. Затем полимеризат сушился в вакууме, сначала при комнатной температуре в течение 3—6 час., затем при нагревании на водяной бане в течение 9—12 час. до постоянного веса. Выход твердого продукта составлял 82—98%. Температура размягчения высушенного полимера определялась

Т а б л и ц а 45

## Полимеризация винилацетата в массе

| Количество<br>винилацетата, г | Количество<br>инициатора,<br>% | Выход высушенного полимера, % | Вязкость,<br>сек. | Температура<br>размягчения,<br>°C |
|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------|-----------------------------------|
| 100                           | 2.0                            | 91.58                         | 52.0              | 69.50                             |
| 100                           | 1.5                            | 94.36                         | 57.2              | 71—72                             |
| 100                           | 1.0                            | 88.61                         | 83.3              | 86.50                             |
| 400                           | 1.0                            | 98.00                         | 80.6              | 89.50                             |
| 100                           | 0.5                            | 90.50                         | 106               | 99.50                             |
| 400                           | 0.5                            | 86.53                         | 100               | 98—99                             |
| 100                           | 0.25                           | 89.77                         | 168               | 109.50                            |
| 400                           | 0.25                           | 90.00                         | 172               | 110                               |
| 100                           | 0.1                            | 86.45                         | 267.4             | 130—132                           |
| 400                           | 0.1                            | 88.21                         | 278               | 130—134                           |
| 400                           | 0.05                           | 73.00                         | 422               | 143—146                           |

\* С. Ушаков, Ю. Файнштейн, Сб. «Пласт. массы», 2, Химтеорет. Л., стр. 210 (1937).

по Кремер-Сарнову, вязкость толуолового раствора (0.86 г смолы на 10 мл растворителя) — по Оствальду. Вязкость и температура размягчения возрастают с уменьшением количества инициатора. Так, вязкость полимера, полученного с 2% инициатора, равна 52'', температура размягчения 69°; для полимера, полученного с 0.1% инициатора, вязкость равна 267—276'', температура размягчения 130—135°. Опыты велись при температуре бани 55—90° в течение 15 час.

Для характеристики влияния продолжительности нагревания реакция проводилась с 0.1% инициатора в течение 8 и 15 час. (после образования неподвижной массы). Полимеры не отличаются друг от друга по вязкости и температуре размягчения. После 30 час. нагрева эти показатели возрастают.

Таблица 46

## Влияние продолжительности нагревания при полимеризации винилацетата

| Количество<br>винилацетата, г | Количество<br>инициатора,<br>% | Продолжи-<br>тельность<br>нагревания,<br>час. | Температура<br>нагревания<br>(в бане), °С | Выход высу-<br>шенного по-<br>лимера, % | Вязкость,<br>сек. | Температура<br>размягчения,<br>°С |
|-------------------------------|--------------------------------|---|---|---|-------------------|-----------------------------------|
| 400                           | 0.1                            | 8   | 85—90                                     | 84.05                                   | 282.2             | 132.5—184.5                       |
| 400                           | 0.1                            | 15  | 85—90                                     | 85.09                                   | 279.8             | 134—135.5                         |
| 400                           | 0.1                            | 30  | 85—90                                     | 91.50                                   | 378               | 142—145                           |
| 400                           | 0.05                           | 15  | 85—90                                     | 73.00                                   | 422               | 143—145                           |
| 400                           | 0.05                           | 30  | 85—90                                     | 79.50                                   | 484               | 158                               |

Зависимость вязкости поливинилацетата от количества инициатора изучалась позднее Поляковым и др.\* Полимеризация проводилась в ампулах, почти полностью окруженных более широкой трубкой, эвакуированной до  $10^{-5}$  мм.

Таблица 47

## Зависимость вязкости поливинилацетата от количества инициатора

| % перекиси<br>бензоила | $\eta_{sp}$ | Средний молеку-<br>лярный вес | Средняя длина<br>цепи |
|------------------------|-------------|-------------------------------|-----------------------|
| 0.5                    | 0.965       | 15964                         | 371                   |
| 1.0                    | 0.496       | 8205                          | 191                   |
| 1.5                    | 0.320       | 5294                          | 123                   |
| 2.0                    | 0.279       | 4615                          | 107                   |
| 3.0                    | 0.209       | 3457                          | 80                    |
| 4.0                    | 0.256       | 4255                          | 98                    |

Средний молекулярный вес вычисляется по формуле  $M = \frac{\eta_{sp}}{K_m C}$ , где  $K = 2.6 \times 10^{-4}$ ,  $C$  — концентрация в молях для 2%-го раствора.

Средняя длина цепи =  $\frac{\text{молекулярный вес}}{\text{эквивалент цепи} = 43}$ .

\* М. Поляков, Л. Павлушина, Г. Корниенко, Б. Шаля, ЖФХ, 25, 647 (1951).

Таким образом, увеличение перекиси бензоила до 1.5—2% приводит к резкому снижению вязкости, дальнейшее же увеличение содержания инициатора сказывается мало (табл. 47).

На практике (в Германии) \* часто как мера степени полимеризации применяется значение  $K$  (по формуле Фикентчера).\*\* Ее значение получается из формулы

$$\lg Z = \left( \frac{72K^2}{1 + 1.5K \times C} + K \right) C,$$

где  $C$  — число граммов полимера в 100 мл раствора;  $Z = \frac{\text{абсолютная вязкость раствора (в сп)}}{\text{абсолютная вязкость растворителя (в сп)}}$  = относительная вязкость раствора концен-

трации  $C$ .

Отношения между величиной  $K$ , степенью полимеризации и молекулярным весом поливинилацетата приведены в табл. 48.

На рис. 33 приводится изменение степени  $K$  с изменением концентрации инициатора (перекись бензоила). Отмечается, что при уменьшении содержания перекиси бензоила с целью более высокой степени полимеризации ко-

нечный продукт получается неполностью растворимым. Этого явления не наблюдается при применении в качестве инициатора перекисей высших кислот (масляной, лауриловой, олеиновой; табл. 49).

Таблица 49

Влияние различных инициаторов на растворимость поливинилацетата

| Перекись  | Растворимость           | Значение $K$  |
|-----------|-------------------------|---------------|
| Бензоила. | Только набухает.        | Неопределимо. |
| Бутирила. | Растворяется полностью. | 75            |
| Олеила.   | » »                     | 80            |

Для получения низковязких поливинилацетатов удобно регулировать реакцию добавлением регуляторов, в качестве которых обычно используется ацетальдегид или пропионовый альдегид. Последний является более предпочтительным, так как имеет температуру кипения, приближающуюся к таковой для винилацетата. Влияние ингибитора на степень полимеризации винилацетата (в массе) показано на рис. 34.

Влияние примесей на полимеризацию винилацетата в массе. На скорость полимеризации винилацетата в массе могут оказывать влияние

\* Platzner, Mod. Plast., 28, № 1, 113, 167 (1950).

\*\* Fikentscher, Cell. Chem., 13, 58 (1932).

различные примеси, находящиеся в винилацетате, например уксусная кислота, уксусный ангидрид, вода, этилидендиацетат. Было установлено,\* что только первые два при содержании более 1% замедляют процесс точной полимеризации винилацетата в присутствии перекиси бензоила. Вода, присутствующая в количестве, соответствующем ее растворимости в винилацетате ( $\sim 0.52\%$ ), и этилидендиацетат в количестве до 5% заметного влияния на скорость полимеризации не оказывают. Имеется также указание на присутствие в заводском винилацетате примесей винилацетиленов,\*\* препятствующих полимеризации, а также винилпропионата.\*\*\* Последний был выделен из винилацетата, полученного по

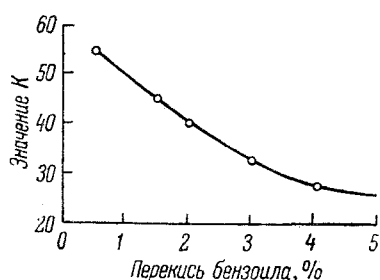


Рис. 33. Зависимость между концентрацией инициатора и константой Фикентчера ( $K$ ) поливинилацетата.

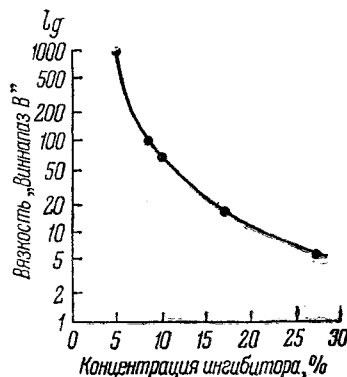


Рис. 34. Влияние концентрации ингибитора на степень полимеризации винилацетата (в массе).

парофазному методу, идентифицирован путем гидролиза и бромирования и имел температуру кипения  $94.5^\circ$  при 760 мм;  $n_D^{20}=1.4061$  и  $d_4^{20}=0.9121$ .

Действие различных примесей на полимеризацию винилацетата изучалось также Матсумото и др.\*\*\*\* В качестве таких примесей применялись различные алифатические эфиры, альдегиды и кетоны (ацетальдегид, кротоновый альдегид, ацетон), а также моновинил и дивинилацетилен, обычно присутствующие в техническом винилацетате. Эфиры и насыщенные альдегиды, например метилацетат, этилацетат, изопропилацетат, диметилосалат, ацетальдегид и масляный альдегид, действуют только как передатчики цепи. Ненасыщенные альдегиды, например кротоновый альдегид, а также бензальдегид, моно- и дивинилацетилен, действуют как замедлители.

#### Полимеризация в растворителях

Вышеописанные способы полимеризации виниловых эфиров в массе, при которых мономеры в неразбавленном состоянии подвергаются нагреванию, действию света или иницированию полимеризации, в ряде случаев не дают удовлетворительных результатов. Основным затруднением, связанным с осуществлением полимеризации в массе («блочная» полимеризация), является трудность отвода значительного количества тепла поли-

\* Capitanì, Imperiale, *Chimical Industria*, 37, № 8, 622 (1956).

\*\* Tokigawa, *J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect.*, 55, 301 (1952).

\*\*\* В. Любимов и др., *ЖПХ*, 24, 1219 (1951).

\*\*\*\* Matsumoto и др., *Makromol. Chem.* 32, 13 (1959).

меризации вследствие плохой теплопроводности поливинилацетата. В результате наблюдаются местные перегревы в массе полимера, следствием чего являются неодинаковая степень конверсии и скорости полимеризации в различных частях массы полимера и получение полидисперсного продукта. Описанные методы полимеризации, направленные к уменьшению этого недостатка (постепенное добавление в сферу реакции холодного мономера, постепенное повышение температуры и т. д.), не дают возможности устранить его полностью.

Полимеризация винилацетата в растворителе осуществляется с применением таких растворителей, в которых растворим как мономер, так и образующийся из него полимер, или же таких, в которых мономер растворим, а полимер нерастворим. Во втором случае образующийся полимер непрерывно осаждается из раствора в виде тонкой суспензии. Имеется ряд предложений по проведению полимеризации винилацетата в растворителях. Преимущество полимеризации винилацетата с применением растворителей, умеряющих бурную реакцию, было указано еще в Герм. п. 281688. Природа растворителя оказывает существенное влияние на течение реакции полимеризации, что впервые было отмечено Штаудингером.\*

Рущинский\*\* при нагревании винилацетата в эфире в присутствии воздуха получал полимеры с выходом  $\sim 80\%$ . В сероуглероде не наблюдалось никакой полимеризации. В качестве растворителей для полимеризации предлагались хлорбензол, толуол, ацетон (Брит. п. 319588), трихлорэтилен (Герм. п. 550883). Ведение полимеризации в присутствии растворителей описывается также в Амер. п. 2118863, 2118946 и Герм. п. 652276. Растворители (Брит. п. 387323) могут прибавляться во время полимеризации виниловых эфиров, в присутствии растворимого продукта реакции, инициируемой ангидридом органической кислоты и перекисной солью. Путем добавления определенного количества растворителя можно (Брит. п. 387353) регулировать вязкость и точку размягчения поливинилового эфира. Чтобы сохранить постоянное отношение мономера к растворителю во время процесса полимеризации, можно работать с обратным холодильником и в реакционную массу добавлять богатую содержанием винилового эфира смесь или к реактору приспособить фракционную колонку таким образом, чтобы виниловый эфир и соответствующая часть растворителя возвращалась обратно в реактор. Описывается также полимеризация винилацетата при температуре ниже  $60^\circ$  (предпочтительно  $40^\circ$ ) в присутствии метанола, этанола, толуола, ксилола, этилацетата, бутилацетата, дихлорэтана, хлорбензола, ацетона и других растворителей. Особенно рекомендуется применение метилацетата (Брит. п. 519900), обеспечивающего более глубокую степень полимеризации. Например, 50 г винилацетата, 50 г метилацетата и 0.038 г перекиси ацетила нагреваются под обратным холодильником при  $60-65^\circ$  в течение 12 час. Реакционная смесь содержит 43.1% поливинилацетата, 6.8% винилацетата и 50.1% метилацетата. Получается полимер с вязкостью 25 сп (молярный раствор в бензоле при  $20^\circ$ ). Особую роль играет чистота исходных продуктов. Так, если 40 г винилацетата с содержанием ацетальдегида 0.028% и 60 г метилацетата с содержанием ацетальдегида 0.02% и 0.03% перекиси ацетила нагревать под обратным холодильником в течение 10 час. при  $60-65^\circ$ , затем добавить избыток метанола и отогнать (в виде азеотропа) вместе со следами непрореагировавшего винилацетата, то можно получить

\* Staudinger, Schwalbach, Ann., 488, 8 (1931).

\*\* А. Рущинский, ЖПХ, 5, 470 (1932).

99 % поливинилацетата с вязкостью 25 сп. По Амер. п. 2183642 полимеризация в метилацетате, приводящая к получению высокополимерных продуктов, осуществляется при нагревании равных весовых количеств винилацетата и метилацетата в присутствии 0.04 % перекиси ацетила при температуре 60—65° в течение 12 час.

Интенсивным инициатором полимеризации винилацетата в растворе является перекись *o*-алкоксибензоила (Брит. п. 745112), обеспечивающая также повышение степени полимеризации. Инициатор применяется в количестве 0.0005—0.5 % по весу мономера. Например, 70 г винилацетата, 30 г метилацетата и 0.01 г перекиси *o*-метоксибензоила нагревают до 60° в запаянном реакторе. Индукционный период составляет 30 мин. Через 3.2 часа полимер осаждается из раствора. Выход полимера составляет 58.5 %, а степень полимеризации 4900. При применении в аналогичных условиях 0.2 г перекиси бензоила индукционный период составляет 48 мин., выход полимера через 3.5 часа — 58.8 %, а степень полимеризации 4030.

Для получения высокомолекулярного поливинилацетата рекомендуется вести полимеризацию (Амер. п. 2668808) в присутствии до 10 % моноолефина, содержащего 12—18 атомов С и имеющего двойную связь на конце цепи, и до 30 % растворителя (от веса винилацетата). Высокополимеризованный винилацетат может быть получен также в присутствии небольшого количества спирта [Яп. п. 585 (1950)]. Например, смешивается 140 г винилацетата и 6 г 94%-го этилового спирта, затем добавляется 0.28 г перекиси бензоила при нагревании и 70 г воды. Смесь нагревается при 70—72° в течение 3 час. Получается 125 г поливинилацетата со степенью полимеризации ~ 2500.

Для получения низкомолекулярного поливинилацетата с вязкостью 1—3 сп предлагается (Амер. п. 2704753) нагревать при 60—100° смесь из 100 г винилацетата, 0.02—1 г перекиси водорода, водорастворимой соли щелочного металла и карбоновой кислоты, из расчета 0.2—4 моля на моль  $H_2O_2$ , не менее 4 г воды и 20—180 г органического растворителя, состоящего в основном из кетона формулы  $RCOR'$ , где R и R' — алкилы, содержащие 1—7 атомов С (водной эмульсии не образуется). По завершении полимеризации растворитель отгоняется.

Описывается [Яп. п. 448 (1952)] прием полимеризации винилацетата в растворителе, при котором инициатор (перекись ацетила) получается непосредственно в реакционной среде. Например, 100 г винилацетата и 15 г уксусного ангидрида обрабатываются при температуре —5° с 5 г перекиси натрия, добавляемой частями. Смесь оставляют стоять в течение 2 час., для того чтобы получить продукт, содержащий 7.5 г перекиси ацетила. Затем 3 г. этого продукта добавляются к смеси из 100 г винилацетата и 103 г метанола и смесь нагревается при температуре 85° в течение 15 час. Получается поливинилацетат степени полимеризации 2570 с выходом 99.6 %.

По другому описанию (Амер. п. 2525628), органический перекисный инициатор получался из винилацетата и неорганических перекисей при pH 8—10.5. Смесь 250 мл винилацетата, 7.6 мл 35%-й  $H_2O_2$  и 500 мл водного раствора  $NaHCO_3$  при pH 8.2 подвергалась размешиванию, 45 мл отделившейся из смеси органической фазы добавлялось к 135 г винилацетата и 180 г метанола. При нагревании реакционной смеси через 2.5 часа винилацетат полимеризуется на 89.7 %.

Разновидностью полимеризации в растворителе является полимеризация винилацетата в среде пластификатора, который по завершении процесса

не отделяется от полимера. Полученная при этом композиция используется непосредственно. Для этого процесса могут быть использованы различные пластификаторы, растворяющие поливинилацетат. Например (Герм. п. 736184), 86 г винилацетата, 7 г диметилгликольфталата и 7 г бензилового спирта, с добавкой 0.8 перекиси бензоила нагреваются при температуре 80°. Реакция полимеризации заканчивается через 18—20 час. Получается вполне гомогенный продукт.

Имеется ряд предложений по полимеризации винилацетата с применением окислительно-восстановительных систем. Так, быстрая, эффективная полимеризация винилацетата достигается при применении 0.01—5% водорастворимого неорганического перекисного соединения (перекись водорода, персульфат аммония) и 0.01—5% водорастворимого

органического соединения, содержащего группировку  $\begin{array}{c} \text{ОН} \text{ ОН} \text{ О} \\ | \quad | \quad || \\ -\text{C}=\text{C}-\text{C}- \end{array}$ , сопряженную с карбоксильной группой (аскорбиновая, изоаскорбиновая, диоксималеиновая кислоты). В качестве разбавителя при этой реакции полимеризации применяются растворимые в воде спирты. Отношение разбавителя к мономеру варьируется в пределах от 1 : 1 до 10 : 1. Например (Брит. п. 607734), 50 г метанола, 50 г винилацетата, 0.2 г аскорбиновой кислоты и 0.2 г перекиси водорода (30%-й) нагреваются под обратным холодильником при температуре 73° в течение 4 час. на водяной бане. Получается винилацетат с выходом 84% (без добавления аскорбиновой кислоты в этих условиях получается только 6% полимера). Наряду с перекисными соединениями и восстановителем предлагается также введение солей металлов переменной валентности — железа, меди, кобальта, никеля, ванадия (Брит. п. 607735). Отмечается, что выбор восстановителя зависит от условий реакции. Количество применяемой перекиси водорода может варьироваться от 1—2% до нескольких тысячных долей процента.

Имеются указания на возможность проведения полимеризации винилацетата в растворителе в окислительно-восстановительной системе при относительно низкой температуре. Так [Яп. п. 547 (1952)], смесь из 69.9 г винилацетата, 32.4 г метилацетата, 0.35 г *n*-толуолсульфиновой кислоты, 0.35 г перекиси бензоила и 0.000115 г хлорного железа нагревается в запаянной стеклянной ампуле при 40° в течение 4 час. Получается ~ 97% поливинилацетата со степенью полимеризации ~ 2000.

В качестве растворителей, смешивающихся с мономером, но не растворяющих полимер (Брит. п. 366897; Фр. п. 789857), предлагаются пентан, гептан, их смеси, бензин, этиловый эфир, дибутиловый эфир и др.

В приведенных патентных указаниях не содержится количественной характеристики влияния на процесс полимеризации винилацетата в растворителях таких факторов, как температура, количество инициатора, количество и природа растворителя и др. Получение необходимого результата полимеризации как раз и определяется этими показателями. Приведенные выше данные по вопросам механизма полимеризации, кинетики процесса, влияния различных инициаторов, ингибиторов и растворителей (передача цепи через растворитель) достаточно поясняют характер воздействия этих факторов на процесс полимеризации винилацетата. Основные закономерности процесса сводятся к следующему. Увеличение количества инициатора и температуры реакции, так же как и при полимеризации в массе, ускоряет процесс полимеризации и приводит к получению про-



дукта меньшего молекулярного веса. При повышении температуры увеличивается также степень разветвленности полимера. Механизм полимеризации в растворителях определяется, с одной стороны, взаимодействием растущих полимерных радикалов с молекулами растворителя (реакция передачи цепи), ведущим к уменьшению молекулярного веса полимера, и, с другой стороны, снижением скорости реакции вследствие уменьшения концентрации мономера. Так как реакции передачи цепи связаны со структурой растворителя, то кинетика процесса полимеризации и средний молекулярный вес полимера зависят от структуры и концентрации растворителя. Если растворитель является полностью инертным и действует только как разбавитель, то его влияние сводится к уменьшению концентрации винилацетата. Скорость полимеризации при этом уменьшается пропорционально уменьшению концентрации мономера. Практическая характеристика влияния условий реакции на процесс полимеризации винилацетата в растворителе изучалась в ряде работ. Блейки и Крози \* обращают внимание на чрезвычайную чувствительность процесса к наличию примесей в винилацетате. Обычными примесями являются вода, уксусная кислота и ацетальдегид. Первые две примеси, как это уже указывалось выше, не оказывают существенного влияния на полимеризацию, а ацетальдегид оказывает влияние на вязкость получаемого полимера, так же как и при полимеризации в массе. Характер влияния ацетальдегида при опытах, проведенных в сравнимых условиях, показан в табл. 50.\*\*

Таблица 50

Влияние ацетальдегида на вязкость  
поливинилацетата

| Содержание ацетальдегида в винилацетате, % | Вязкость поливинилацетата, сп |
|--|-------------------------------|
| 0.1  | 20                            |
| 0.2  | 15                            |
| 0.6  | 6                             |

Таблица 51

Влияние температуры  
полимеризации на вязкость  
винилацетата \*\*\*

| Температура, °C | Конверсия, % | Вязкость, сп |
|-----------------|--------------|--------------|
| 70              | 68           | 23           |
| 75              | 70           | 19.5         |
| 80              | 65           | 16.6         |

Повышение температуры полимеризации приводит к снижению вязкости поливинилацетата (табл. 51).

Влияние природы растворителя (винилацетат — 50 г, растворитель — 50 г, инициатор — 0.1 г, температура полимеризации 78°) характеризуется данными табл. 52.

Влияние концентрации растворителя характеризуется данными, приведенными в табл. 53.

В качестве инициатора во всех проведенных опытах применялся перборат натрия с уксусным ангидридом в растворителе. Образовавшаяся перекись ацетила отфильтровывалась от нерастворимого остатка и анализировалась (определение количества йода, выделившегося из йодистого калия). Расчет количества инициатора велся на перборат натрия. Влияние

\* Blaikie, Crozier, Ind Eng. Chem., 28, 1155 (1936).

\*\* Винилацетат — 60 г, бензол — 40 г, инициатор — 0.09 г, конверсия 66—70%, температура 73—76°.

\*\*\* Винилацетат — 70 г, бутилацетат (90%-й) — 30 г, инициатор — 0.07 г.

Таблица 52

## Влияние природы растворителя на вязкость поливинилацетата

| Растворитель       | Конверсия, % | Вязкость, сп | Растворитель         | Конверсия, % | Вязкость, сп |
|--------------------|--------------|--------------|----------------------|--------------|--------------|
| Толуол . . . . .   | 29.0         | 2.9          | Уксусная кислота .   | 78.7         | 6.8          |
| Ацетон . . . . .   | 68.5         | 3.0          | Этилацетат . . . . . | 89.3         | 8.2          |
| Абсолютный спирт . | 22.6         | 5.6          | Бензол . . . . .     | 55.0         | 18.2         |

количества инициатора при полимеризации в растворителе иллюстрируется данными табл. 54.

Таблица 53

## Влияние концентрации растворителя на вязкость поливинилацетата \*

| Этилацетат (98%-й), % | Конверсия, % | Вязкость, сп |
|-----------------------|--------------|--------------|
| 40                    | 98           | 18.4         |
| 45                    | 100          | 12.4         |
| 50                    | 100          | 8.8          |

Таблица 54

## Влияние количества инициатора на вязкость поливинилацетата\*\*

| Инициатор, % | Конверсия, % | Вязкость, сп |
|--------------|--------------|--------------|
| 0.1          | 100          | 8.8          |
| 0.06         | 100          | 11.8         |
| 0.025        | 100          | 13.8         |

В других работах влияние природы растворителя на степень полимеризации винилацетата при иницировании полимеризации перекисью бензоила (0.1%) характеризовалось константой  $K$  Фикентчера, что иллюстрируется данными табл. 55.\*\*\*

Таблица 55

## Влияние природы растворителя на степень полимеризации поливинилацетата

| Растворитель               | $K$ |
|----------------------------|-----|
| Без растворителя . . . . . | 50  |
| Бензол (30%) . . . . .     | 45  |
| Этилацетат (30%) . . . . . | 42  |
| Метанол (30%) . . . . .    | 38  |

Таблица 56

Зависимость величины  $K$  поливинилацетата от концентрации растворителя при полимеризации

| Концентрация винилацетата, % | $K$  | Продолжительность реакции, час. |
|------------------------------|------|---------------------------------|
| 75                           | 45   | 8                               |
| 50                           | 34   | 10                              |
| 30                           | 23.5 | 24                              |
|                              |      | (полимеризация 64%)             |

Зависимость величины  $K$  от концентрации растворителя (растворитель — метанол) при полимеризации в присутствии 0.5% перекиси бензоила приводится в табл. 56.\*\*\*\*

\* Количество инициатора 0.1%, температура реакции 73—77°.

\*\* Винилацетат — 50 г, этилацетат (98%-й) — 50 г, температура реакции 73—77°.

\*\*\* Platzer, Mod. Plast., 28, № 1, 113, 167 (1950).

\*\*\*\* Korbank, Chem. Techn., 9, № 2, 67 (1957).

Чем меньше концентрация винилацетата, тем меньше величина  $K$  и тем дольше продолжается процесс полимеризации.

Зависимость величины  $K$  от природы растворителя (а также соответствующая характеристика свойств получаемого из полимеров поливинилового спирта) приводится в табл. 57.

Таблица 57

Зависимость величины  $K$  поливинилацетата от природы растворителя при полимеризации

| Растворитель         | Концентрация растворителя, вес. % | $K$             |                     | Продолжительность полимеризации, час. |
|----------------------|-----------------------------------|-----------------|---------------------|---------------------------------------|
|                      |                                   | поливинилацетат | поливиниловый спирт |                                       |
| Метанол . . . . .    | 23                                | 47—52           | 52—57               | 15                                    |
| Этилацетат . . . . . | 23                                | 45—50           | 50—55               | 15                                    |
| Толуол . . . . .     | 23                                | 30—35           | —                   | 15                                    |
| Ацетон . . . . .     | 23                                | 33              | 48                  | 33                                    |
| Хлороформ . . . . .  | 36                                | 18              | 28                  | 26                                    |

Примечание. Полимеризация проводилась в присутствии 0.5% перекиси бензоила.

При полимеризации в отсутствие растворителя вязкость полимера повышается с повышением процента конверсии. Прибавление растворителя в сферу реакции снижает конечную вязкость поливинилацетата и степень повышения вязкости с увеличением процента конверсии.

Влияние ацетальдегида на вязкость изучалось в ряде других работ.\*

Полимеризация винилацетата осуществлялась под влиянием облучения растворов винилацетата, содержащих различный процент ацетальдегида. Конец реакции определялся по прекращению изменения объема реакционной смеси. Неизменившийся винилацетат и ацетальдегид удалялись при низкой температуре под вакуумом. Отношение ацетальдегида и винилацетата (по объему) менялось от 1 : 1 до 10 : 1. Анализируя продукты перегонки полимеризованной смеси, автор выделил ряд фракций, отвечающих по составу соединениям 2 и 3 мол. винилацетата с 1 мол. ацетальдегида. Автор предполагает образование соединений молекул винилацетата с ацетальдегидом за счет двойных связей и вычисляет количество ацетальдегида, теоретически необходимого для остановки процесса полимеризации (при степени полимеризации 50 — 1.02% ацетальдегида, при 290 — 0.17%, при 900 — 0.06%). Эти расчеты, однако, не подтверждаются опытом, и соответствующие соображения не могут быть в настоящее время приняты.

Влияние содержания альдегида при полимеризации винилацетата в растворителе (77% винилацетата и 23% метанола) показано в табл. 58 (Korbauck). В таблице приведены также величины  $K$  для поливиниловых спиртов, полученных из поливинилацетатов методом щелочного и кислотного омыления.

Изучение влияния масляного альдегида на скорость полимеризации винилацетата в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты при

\* Skirrow, Chem. Ind., 57, 1117 (1936).

60° показало,\* что скорость полимеризации пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора. Так же как и в отсутствие масляного альдегида, отношение  $\frac{K_o}{K_p} = 2.6$  ( $K_o$  и  $K_p$  — кон-

Таблица 58

Зависимость величины  $K$  поливинилацетата от содержания ацетальдегида

| Ацетальдегид, % | $K$             |                     |                    |
|-----------------|-----------------|---------------------|--------------------|
|                 | поливинилацетат | поливиниловый спирт |                    |
|                 |                 | щелочное омыление   | кислотное омыление |
| 0               | 47.6            | 52.7                | 58.3               |
| 0.3             | 45.2            | 49.6                | 55.7               |
| 1.2             | 39.0            | 45.6                | 51.9               |
| 3.0             | 31.2            | 40.2                | 44.8               |
| 6.0             | 25.1            | 33.6                | —                  |

станты скорости реакций обрыва и роста цепи). В полимере содержится около 1 карбонильной группы на макромолекулу. Масляный альдегид является при этом процессе передатчиком цепи (константа передачи равна  $6.5 \times 10^{-2}$ ).

Полимеризация винилацетата в растворителях изучалась Ушаковым и Файнштейн.\*\* В качестве растворителя применялись этилацетат, бензол и толуол. Соотношение винилацетата и растворителя было равно 1 : 1 (50 ч. винилацетата и 50 ч. растворителя). Количество инициатора (перекиси бензоила) — 1% от количества взятого винилацетата.

Реакционная смесь кипятилась в колбе с обратным холодильником в течение 8, 15 и 30 час. По окончании опыта определялась вязкость и потеря в весе (последняя была очень незначительна). Как видно из табл. 59,

Таблица 59

Зависимость вязкости растворов поливинилацетата от продолжительности полимеризации

| Количество винилацетата, г | Количество растворителя, г | Растворитель | Количество инициатора, г | Продолжительность нагревания, час. | Выход полимера, % | Температура размягчения, °C | Вязкость толуолового раствора, сек.*** |
|----------------------------|----------------------------|--------------|--------------------------|------------------------------------|-------------------|-----------------------------|--|
| 50.05                      | 50.95                      | Толуол       | 0.45                     | 30                                 | 90.88             | 58                          | 27.4                                   |
| 50.10                      | 50.20                      | »            | 0.48                     | 30                                 | 91.22             | 56—57                       | 26.6                                   |
| 52.20                      | 51.35                      | »            | 0.5                      | 15                                 | 68.92             | 56—57                       | 29.2                                   |
| 49.98                      | 50.95                      | Бензол       | 0.5                      | 30                                 | 90.00             | 72.5—73.5                   | 53.2                                   |
| 50.00                      | 50.00                      | »            | 0.5                      | 15                                 | 92.56             | 68                          | 52.2                                   |
| 50.10                      | 50.00                      | »            | 0.5                      | 8                                  | 65—68             | 67.5—68                     | 52.8                                   |
| 50.30                      | 50.00                      | Этилацетат   | 0.5                      | 30                                 | 97.20             | 71.5—73.5                   | 48.0                                   |
| 50.00                      | 52.30                      | »            | 0.5                      | 15                                 | 91.68             | 72                          | 48.0                                   |
| 50.30                      | 50.00                      | »            | 0.5                      | 8                                  | 84.90             | 69.5                        | 48.8                                   |

с увеличением продолжительности нагревания вязкость раствора увеличивается. Наиболее вязкие растворы (в этилацетате и бензоле) получены при 30-часовой обработке. Вязкость толуоловых растворов очень незначительна. По удалении растворителя получена твердая, бесцветная,

\* Такауама, Chem. High Polymers (Japan), 15, 89 (1958).

\*\* С. Ушаков, Ю. Файнштейн, Сб. «Пласт. массы», 2, Химтеорет, Л., стр. 210 (1937).

\*\*\* 0.86 г. полимера в 10 мл толуола.

прозрачная смола из этилацетатных и бензоловых растворов и желтоватая из толуоловых растворов.

Изменение количества инициатора при полимеризации в растворителе оказывает влияние на свойства полимеров (вязкость и температура размягчения). Однако эти влияния не так резко выражены, как в случае полимеризации без растворителя. Для выяснения влияния соотношения между винилацетатом и растворителем полимеризация проводилась в этилацетате при соотношении винилацетата и растворителя соответственно 70 : 30 и 50 : 50. С увеличением разбавления выходы полимера снижаются, вязкость и температура размягчения уменьшаются. С увеличением количества инициатора вязкость падает (табл. 60).

Таблица 60

Зависимость вязкости поливинилацетата от содержания растворителя при полимеризации \*

| Количество винилацетата, г | Количество растворителя, г | Соотношение винилацетата и этилацетата | Количество инициатора, % | Выход полимера, % | Вязкость толуолового раствора, сек. | Температура размягчения, °C |
|----------------------------|----------------------------|--|--------------------------|-------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| 1400                       | 600                        | 70 : 30                                | 0.5                      | 94.04             | 61.2                                | 80                          |
| 960                        | 511                        | 70 : 30                                | 0.25                     | 89.94             | 77                                  | 86                          |
| 1000                       | 428                        | 70 : 30                                | 0.1                      | 80.00             | 85.2                                | 86                          |
| 200                        | 200                        | 50 : 50                                | 1                        | 88.56             | 45                                  | 68                          |
| 200                        | 200                        | 50 : 50                                | 0.5                      | 81.46             | 45                                  | 78.5—20                     |
| 200                        | 200                        | 50 : 50                                | 0.25                     | 84.16             | 60.8                                | 84.5                        |
| 200                        | 200                        | 50 : 50                                | 0.1                      | 63.82             | 63                                  | 86                          |

Ушаков, Маневич и другие \*\* характеризовали влияние на полимеризацию винилацетата количества вводимого в реакцию растворителя (этилацетат, спирт, бензол, толуол) и инициатора (перекись бензоила). Как видно из табл. 61—63, изменяя количество и природу растворителя и концентрацию инициатора, можно достаточно точно регулировать ход процесса полимеризации и получать поливинилацетат необходимой вязкости.

Все эти результаты объясняются различной величиной констант передачи цепи через растворитель, как это подробно рассматривалось выше.

Полимеризация в разбавителях изучалась Ушаковым и Файнштейн. В качестве разбавителя применялись различные фракции бензина прямой отгонки (55—65, 89—90, 90—100 и 100—110°), хорошо смешивающиеся с жидким винилацетатом, но не растворяющие его полимеров. Опыты проводились в колбе с мешалкой и обратным холодильником. Для опыта брались 50 г винилацетата и 50 г соответствующей фракции бензина. Количество инициатора изменялось от 0.2 до 1.5%. Конец реакции определялся бромированием жидкости, находящейся над твердым полимером (отсутствие в жидкости винилацетата). Полимеризация продолжалась 10—16 час. Температура обогревающей бани была 100°. С увеличением количества инициатора скорость полимеризации возрастала. По окончании опыта жидкость сливалась и полимер сушился в вакууме для удаления летучих

\* Продолжительность нагревания 15 час.

\*\* С. Ушаков, И. Марков, Д. Маневич, И. Бройтман, ПОХ, 7, 444 (1940).

Таблица 61

## Полимеризация винилацетата в этилацетате

| Количество частей этилацетата на 100 ч. по весу винилацетата | Количество перекиси бензоила, % | Конверсия, % |        |         | Вязкость, сп. |
|--|---------------------------------|--------------|--------|---------|---------------|
|  |                                 | 6 час.       | 8 час. | 10 час. |               |
| 100  | 1                               | 88.7         | 90.3   | —       | 4.8           |
| 50   | 1                               | 93.7         | 96.1   | 93.7    | 5.5           |
| 30   | 1                               | 95.0         | 97.4   | —       | 6.1           |
| 20   | 1                               | 96.2         | 97.6   | —       | 7.1           |
| 100  | 0.5                             | 92.9         | 92.9   | —       | 5.5           |
| 50   | 0.5                             | 95.9         | 97.3   | —       | 6.1           |
| 30   | 0.5                             | 97.4         | —      | —       | 9.6           |
| 20   | 0.5                             | 95.1         | —      | —       | 11.9          |
| 100  | 0.1                             | 64.9         | 69     | —       | 8.3           |
| 50   | 0.1                             | 90.4         | —      | 94      | 13.9          |
| 30   | 0.1                             | 93.6         | 95.4   | —       | 20.5          |
| 100  | 0.05                            | —            | 56.2   | 60.9    | 9.3           |
| 50   | 0.05                            | —            | 60.1   | 64.2    | 15.5          |
| 30   | 0.05                            | —            | 78.4   | 84.5    | 25.4          |
| 20   | 0.05                            | 86           | —      | 93.8    | 34.5          |

Таблица 62

## Полимеризация винилацетата в спирте

| Количество частей $C_2H_5OH$ на 100 ч. по весу винилацетата | Количество перекиси бензоила, % | Конверсия, % |         |         |         | Вязкость, сп |
|---|---------------------------------|--------------|---------|---------|---------|--------------|
|   |                                 | 5 час.       | 10 час. | 15 час. | 22 часа |              |
| 3   | 0.1                             | 89           | —       | —       | —       | 40.0         |
| 4   | 0.1                             | —            | 87.5    | —       | —       | 25.2         |
| 6   | 0.1                             | —            | —       | 94.2    | —       | 18.1         |
| 8   | 0.1                             | —            | —       | —       | —       | 13.7         |
| 10  | 0.1                             | —            | —       | —       | —       | 11.6         |
| 15  | 0.1                             | —            | —       | —       | —       | 9.5          |
| 20  | 0.1                             | —            | —       | —       | —       | 7.0          |
| 35  | 0.1                             | —            | —       | —       | —       | 5.5          |
| 50  | 0.3                             | —            | —       | 98.2    | —       | 3.0          |
| 100   | 1.0                             | —            | —       | —       | 98.5    | 1.88         |

Таблица 63

## Полимеризация винилацетата в бензоле и толуоле

| Растворитель     | Количество частей раствора на 100 ч. по весу винилацетата | Вязкость, сп |
|------------------|---|--------------|
| Бензол . . . . . | 20  | 46.2         |
|                  | 30  | 32.1         |
|                  | 50  | 23.2         |
| Толуол . . . . . | 20  | 5.9          |
|                  | 30  | 4.5          |
|                  | 50  | 3.6          |

частей. После сушки получался твердый, прозрачный, бесцветный продукт, с выходом 80—95%. Вязкость (в вискозиметре Оствальда) толуолового раствора (0,43 г в 10 мл растворителя) колеблется от 21 до 25 сек. (табл. 64).

Таблица 64

## Полимеризация винилацетата в разбавителях

| Количество винилацетата, г | Количество бензина, г* | Продолжительность опыта, час. | Количество инициатора, % | Остаток винилацетата в растворе, г | Выход полимера, % | Вязкость, сек. | Температура размягчения, °C |
|----------------------------|------------------------|-------------------------------|--------------------------|------------------------------------|-------------------|----------------|-----------------------------|
| 50                         | 50                     | 16                            | 0.2                      | 8.8                                | 80                | 25.4           | 67                          |
| 50                         | 50                     | 12                            | 0.5                      | 8.0                                | 84                | 25.0           | 67                          |
| 50                         | 50                     | 10                            | 1.0                      | 1.5                                | 90                | 22.0           | 65                          |
| 50                         | 50                     | 10                            | 1.0                      | 1.65                               | 87                | 22.0           | 66                          |
| 50                         | 50                     | 8                             | 1.5                      | 0.5                                | 95                | 21.6           | 64                          |

Полимеризация проводилась также при разных соотношениях винилацетата и бензина с 1% инициатора (50% винилацетата и 50% бензина, 30% винилацетата и 70% бензина, 70% винилацетата и 30% бензина; табл. 65). Температура бани была 90°. При соотношении 70% винилацетата и 30% бензина вследствие того, что над полимером остается малое количество жидкости, масса трудно перемешивается. Наиболее удобным для работы оказалось соотношение 1 : 1. Продолжительность опыта 12 час.

Таблица 65

## Вязкость поливинилацетата в зависимости от количества разбавителя при полимеризации

| Количество винилацетата, г | Количество бензина, г** | Количество инициатора, % | Остаток винилацетата в растворе, % | Выход полимера, % | Консистенция и цвет полимера    | Вязкость, сек. | Температура размягчения, °C |
|----------------------------|-------------------------|--------------------------|------------------------------------|-------------------|---------------------------------|----------------|-----------------------------|
| 30                         | 70                      | 1.0                      | 0.50                               | 92                | Твердый, прозрачный, бесцветный | 25.7           | 66                          |
| 50                         | 50                      | 1.0                      | 0.75                               | 90                | То же                           | 22.0           | 68                          |
| 50                         | 50                      | 1.0                      | 0.75                               | 95                | »                               | 22.0           | 67—66                       |
| 70                         | 30                      | 1.0                      | 0.70                               | 92                | »                               | 23.4           | 67                          |
| 70                         | 30                      | 1.0                      | 0.75                               | 94                | »                               | 22.8           | 67                          |

Чтобы установить влияние температуры нагрева на степень полимеризации, винилацетат нагревался при перемешивании с различными фракциями бензина при одной и той же продолжительности опыта с одним и тем же количеством инициатора (1%) и при соотношении винилацетата и бензина, равным 1 : 1. Опыты велись при температуре кипения реакционной смеси. Вязкость полимеров уменьшается, хотя и незначительно, с увеличением температуры кипения бензина (а следовательно, и температуры опытов). Сравнивая вязкость полимеров (раствор 0.86 г полимера в 10 мл толуола), полученных при полиме-

\* Фракция 100—110°.

\*\* Фракция 90—100°.

ризации в массе, в растворителе и разбавителе, не растворяющем полимер, авторы отмечают, что вязкость и температура размягчения полимеров, полученных в этилацетате и бензоле, выше, чем у полимеров, полученных в бензине. Вязкость и температура размягчения полимеров, полученных в толуоле, близка к таковым для полимеров, полученных в бензине. Молекулярные веса, определенные вискозиметрически по формуле Штаудингера  $\frac{\eta_{sp}}{C} = K_m M$  (для 1 мол. % растворов толуола при  $K_m = 2.6 \times 10^{-4}$ ), оказались для типичных полимеров, полученных при полимеризации, в массе  $\sim 25000$ , при полимеризации в бензоле  $\sim 13500$  и при полимеризации в бензине  $\sim 3500$ .

Изменение количества инициатора и температуры реакции сказывается обычным образом на свойствах полимера при полимеризации в массе и в растворителях, но почти не влияет на свойства полимера, полученного в разбавителе (бензине).

Практическая характеристика действия различных инициаторов в процессе полимеризации винилацетата в растворителе в условиях, отвечающих применяемым в производстве рецептурам, приводится Корбанком.\*

Данные о действии некоторых инициаторов при полимеризации винилацетата в присутствии растворителей (концентрация растворителя 23% приведены в табл. 66.

Таблица 66

Действие различных инициаторов при полимеризации винилацетата в растворителях

| Инициатор                              | Полимеризующее воздействие | Растворитель                     |
|--|----------------------------|----------------------------------|
| Гидроперекись кумола.                  | Недостаточное.             | Толуол, этилацетат.              |
| Перекись третичного бутила.            | Отсутствует.               | Толуол.                          |
| Перекись ацетила.                      | Интенсивное до бурного.    | Метанол, толуол.                 |
| Моноперфталевая кислота.               | Отсутствует.               | Метанол.                         |
| Диметилловый эфир перфталевой кислоты. | Интенсивное.               | »                                |
| Перекись водорода.                     | Отсутствует.               | »                                |
| Ортизон.                               | Недостаточное.             | »                                |
| Перекись водорода + уксусный ангидрид. | Очень небольшое.           | »                                |
| Ортизон + уксусный ангидрид            | Умеренное до интенсивного. | Метилацетат, этилацетат, толуол. |

Приведенные качественные исследования показали, что техническая гидроперекись кумола вызывает лишь незначительную полимеризацию. При применении дву-третичной перекиси бутила оказалось невозможным установить наличие какой-либо полимеризации. Очень хорошие результаты были получены при использовании перекиси ацетила, причем скорость полимеризации была выше, чем при применении перекиси бензоила. Пероксидифталевая кислота не могла быть исследована вследствие ее нерастворимости в обычных органических растворителях. При применении хорошо растворимой монопероксидфталевой кислоты ( $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{OH}$ )

\* K o r b a n k, Chem. Techn., 9, № 2, 67 (1957).



никакого эффекта полимеризации не наблюдалось. Диметиловый эфир двухосновной перфталевой кислоты хорошо инициирует полимеризацию. При применении этого инициатора можно через 24 часа получить полимер с  $K = 51$ . Пергидрол практически не вызывает полимеризации. «Ортизон» (комплексное соединение  $H_2O_2$  с мочевиной) вызывает незначительную полимеризацию. Перекись ацетила дает хорошие результаты, но вследствие взрывоопасности этого соединения более предпочтительно ее получение непосредственно в реакционной смеси, например путем введения уксусного ангидрида и перекиси водорода или ортизона. С перекисью водорода и уксусным ангидридом в качестве инициатора в растворе метанола наблюдалась только незначительная полимеризация. Смесь ортизона и уксусного ангидрида дает лучшие результаты. Результаты проведения полимеризации винилацетата в растворе (77 г винилацетата и 23 г растворителя) с различным количеством инициатора приведены в табл. 67.

Таблица 67

Величина  $K$  для поливинилацетата при применении инициаторов в различных разбавителях

| Инициатор  | Разбавитель | $K$  | % превращения | Продолжительность реакции, час. |
|--|-------------|------|---------------|---------------------------------|
| 3 г ортизона . . . . .                               | Метанол     | —    | 0             | 14                              |
| 3 г ортизона + 10 г уксусного ангидрида . . . . .    | »           | 26.9 | 78            | 50                              |
| 3 г ортизона + 10 г уксусного ангидрида . . . . .    | Метилацетат | 34.9 | 36            | 14                              |
| 2 г ортизона + 6 г уксусного ангидрида . . . . .     | »           | 41.4 | 100           | 9                               |
| 1 г ортизона + 15 г уксусного ангидрида . . . . .    | »           | 42.3 | 82            | 10                              |
| 0.5 г ортизона + 1.5 г уксусного ангидрида . . . . . | »           | 47.6 | 74            | 7                               |
| 3 г ортизона + 3 г уксусного ангидрида . . . . .     | »           | 41.4 | 98            | 14                              |
| 1 г ортизона + 5 г уксусного ангидрида . . . . .     | Этилацетат  | —    | 40            | 26                              |
| 1 г ортизона + 3 г уксусного ангидрида . . . . .     | Толуол      | 32.1 | 60            | 58                              |

Таким образом, в метилацетате полимеризация проходит особенно хорошо. Наблюдающиеся при этом скорости полимеризации можно считать нормальными для процесса полимеризации в растворителе. Меньшие скорости полимеризации наблюдаются в метаноле и этилацетате. В результате опытов автор приходит к выводу, что для полимеризации винилацетата в растворителе лучшими инициаторами являются только перекиси диацетила (перекись ацетила, перекись бензоила и др.). Перкислоты, гидроперекиси алкилов и перекиси диалкилов вызывают лишь слабую полимеризацию.

**Применение давления при полимеризации винилацетата в растворителях.** При полимеризации под атмосферным давлением наивысшая температура полимеризации определяется температурой кипения реакционной смеси. Для получения низковязких полимеров в некоторых случаях целесообразно применять повышенную температуру. Этого можно достигнуть при проведении полимеризации под давлением. Соответствующую

щие опыты \* были проведены во вращающемся автоклаве емкостью 1 л. После заполнения автоклава смесью из 77% винилацетата и 23% метанола производилась промывка азотом, после чего автоклав нагревался до требуемой температуры. Продукты реакции (в особенности полученные при 120°) содержали незначительное количество ацетальдегида, что имело следствием дополнительное уменьшение степени полимеризации.

Таблица 68

**Полимеризация винилацетата при повышенном давлении**

| Температура, °C | Перекись бензоила, % | K  |
|-----------------|----------------------|----|
| 120             | 0.25                 | 31 |
| 100             | 0.25                 | 38 |
| 80              | 0.25                 | 39 |

Соответствующие данные приведены в табл. 68.

**Полимеризация в присутствии воды**

Наряду с применением растворителей для обеспечения равномерной температуры с большим успехом используется полимеризация винилацетата

в присутствии воды. Такая полимеризация может быть выполнена различным образом. Мономер может быть распределен в воде в виде капель диаметром до нескольких миллиметров [так называемая (не точно!) — суспензионная — «бисерная» полимеризация] или же в виде эмульсии, в которой диаметр капелек составляет 0.05—2 м (эмульсионная полимеризация). Известны также процессы полимеризации винилацетата, при осуществлении которых не образуется ни эмульсии, ни более или менее устойчивой суспензии, состоящей из отдельных капель, а используется лишь энергичное размешивание во время полимеризации смеси винилацетата и воды, причем при завершении полимеризации поливинилацетат отделяется от водной фракции в виде компактной массы. Например (Герм. п. 615995) смесь из 200 г воды и 200 г винилацетата, 1 мл перекиси водорода (30%-й) и 1 г углекислого натрия нагревается при энергичном размешивании так, чтобы смесь закипела через 2—3 часа от начала нагревания. Затем смесь кипятится под обратным холодильником, после чего обратный холодильник переключается на прямой и отгоняется не вошедший в реакцию винилацетат (3 г). По завершении процесса полимеризации полученный поливинилацетат плавает на поверхности. После сушки продукта получается 192 г сухой, упругой и вязкой смолы. Этот метод можно рассматривать как промежуточный между полимеризацией в массе (блочная полимеризация) и суспензионной (бисерная полимеризация). Самостоятельного практического значения такой метод полимеризации винилацетата в присутствии воды не имеет, так как при его применении не могут быть в сколько-нибудь значительной степени устранены основные недостатки полимеризации в блоке (образование пузырей, неоднородность состава и др.).

**Суспензионная (бисерная) полимеризация**

Первоначально было обнаружено (1931 г.), что при полимеризации акриловых эфиров при энергичном взбалтывании с водой в присутствии инициаторов, находящихся во взвешенном состоянии, капельки эфира полимеризуются с образованием полимера в виде более или менее крупных

\* K o r b a n k, Chem. Techn., 9, № 2, 67 (1957).

сериннок (Герм. п. 656134). Затем этот способ был усовершенствован введением в сферу реакции веществ (защитных коллоидов), предотвращающих склеивание отдельных капель мономера (Брит. п. 427494). К таким веществам, являющимся стабилизаторами суспензии, относятся растворимые природные и синтетические полимерные вещества, например желатин (Брит. п. 427494), пектин, крахмал, гуммиарабик, альгинаты, соли полиакриловой и полиметакриловой кислот, поливиниловый спирт, в том числе содержащий ацетатные группы (сольвар) и его производные, аммониевая соль сополимера малеинового ангидрида и стирола

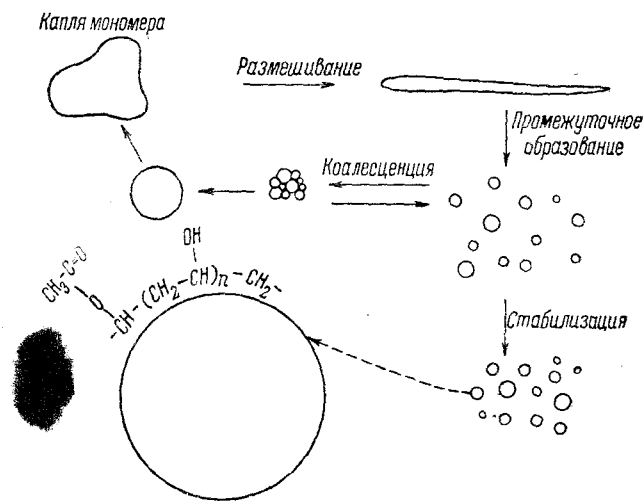


Рис. 35. Схематическая диаграмма состояния дисперсии при суспензионной полимеризации.

и др. (Герм. п. 727955; Фр. п. 780204, 798036, 801034, 849151; Амер. п. 2122866). Оказалось также, что подобное действие оказывают некоторые твердые минеральные вещества, взмученные в воде в виде тонкой дисперсии, например каолин, тальк, сульфат бария (Герм. п. 735234), осажденный углекислый магний, гидроокись алюминия или большое количество электролита, например NaCl (Герм. п. 664351; Брит. п. 455742) и др.

Механическое взбалтывание и перемешивание, диспергирующие агенты, вязкость и поверхностное натяжение оказывают ясно выраженное влияние на конечный размер частиц и их распределение, средний размер частиц и степень агломерации продукта суспензионной полимеризации. Механизм образования суспензий\* нерастворимых мономеров в водной среде показан схематически на рис. 35. Механическое перемешивание вызывает удлинение мономера в нитевидную форму с последующим превращением в капли.\*\* Одновременно по обратному процессу коалесценции капли могут переходить в прежнюю мономерную массу. При этом в простой механической суспензии при постоянной скорости размешивания устанавливается динамическое равновесие.

Стабилизаторы суспензии селективно адсорбируются на поверхности капель с образованием защитной пленки молекулярных размеров. Это

\* Richardson, J. Colloid Sci., 5, 404 (1950).

\*\* Taylor, Proc. Roy. Soc., 146, 501 (1934).

явление схематически изображено на рис. 35 на увеличенной капле, имеющей адсорбированную пленку поливинилового спирта. Только ограниченное число мономеров, в большинстве случаев виниловых соединений, обладает подходящими свойствами для суспензионной полимеризации (одним из таких мономеров является винилацетат).

В качестве инициаторов применяются преимущественно вещества, растворимые в винилацетате, которые добавляются к мономеру, а не к воде, хотя возможно применение и водорастворимых инициаторов.

Суспензионная полимеризация рассматривается как блочная полимеризация, отличающаяся от обычной полимеризации в массе только размерами отдельных блоков.\* Стабилизаторы после окончания процесса полимеризации удаляются путем промывания гранул полимера.

Процесс суспензионной полимеризации позволяет получить очень чистый поливинилацетат, не содержащий примесей эмульгатора. Форма гранул очень удобна для отделения полимера от реакционной среды. Степень чистоты полимера не снижается от наличия стабилизаторов, препятствующих слипанию отдельных капель. Если в качестве стабилизатора применен крахмал, то его легко удалить добавкой фермента, например панкреатина. Легко удаляются при промывке гранул даже твердые минеральные порошки.

Отношение водной фазы к диспергированному винилацетату обычно колеблется от 2 : 1 до 4 : 1 по объему. При лабораторном осуществлении процесса бисерной полимеризации винилацетата применяются и более высокие соотношения — до 8 : 1.

Размешивание играет большую роль. Энергичное перемешивание приводит к получению полимера в виде более мелких гранул. Однако, если применены эффективные суспензирующие вещества в соответствующем количестве, то мелкие гранулы могут быть получены и при малой скорости перемешивания. Более высокая температура, концентрация инициатора и быстрая полимеризация способствуют уменьшению размера гранул. На практике размер гранул лежит в пределах от 10 мкм до 10 м.

Суспензионная полимеризация в настоящее время применяется почти исключительно в тех случаях, когда требуется получить твердый поливинилацетат. Следует иметь в виду, что методом суспензионной полимеризации трудно получать низкомолекулярные поливинилацетаты, так как «бисеринки» из низкомолекулярного полимера склонны к склеиванию.

Получение поливинилацетата в виде гранул возможно и без введения в сферу реакции тех или иных стабилизаторов. В этом случае капли мономера образуются за счет интенсивного размешивания, но, как указывалось выше, находятся в стадии динамического равновесия, которое нарушается прекращением или изменением режима перемешивания. При осуществлении такого процесса, например [Яп. п. 4384 (1951)], смесь из 100 г винилацетата, 100 г воды и 0.5 г 30%-й перекиси водорода перемешивается при температуре 50° в течение 1 часа и затем при температуре 63—65° в течение 40—50 мин. Полученный после сушки образовавшихся гранул полимер (с выходом 95%) имеет степень полимеризации 3600. Лучшие результаты получаются, однако, при применении тех или иных стабилизаторов. Так, например (Брит. п. 455743), 90 г винилацетата размешивается с 200 г воды, 10 г тонко измельченного талька, 0.5% перекиси бензоила и нагревается в течение 3 час. при температуре 80°. Полимер получается в виде мелкозернистого порошка.

\* Harkins, Herbert, J. Polymer Sci., 5, 217 (1950).

Во многих предложениях рекомендуется вести бисерную полимеризацию в присутствии крахмала. Преимуществом крахмала считается его способность обеспечивать высокую равномерность размеров и формы гранул, а также возможность применения в качестве инициатора не только растворимых в винилацетате органических перекисей, но и перекиси водорода, растворимой в воде (Амер. п. 2401445). Крахмал должен иметь после 15-минутного нагрева при температуре  $69 \pm 5^\circ$  вязкость однопроцентного водного раствора не меньше 10 миллипуаз, а также сохранять эту вязкость после дальнейшего прогрева при указанной температуре в течение 2 час. Полимеризация проводится в водной среде при  $75-80^\circ$  и при pH 3.8—4.9. Указанная величина pH устанавливается ввиду того, что при соответствующей концентрации водородных ионов наблюдается самая низкая скорость гидролиза винилацетата, при которой выделяется ацетальдегид, являющийся ингибитором реакции полимеризации винилацетата. Величина pH устанавливается путем добавки карбоната натрия или другого щелочного соединения. Полимеризация ведется в присутствии 0.04—4% перекиси водорода и 0.05—25% крахмала. Например, 100 г винилацетата нагревается в автоклаве до  $50^\circ$ , затем добавляется 0.13 г бикарбоната натрия и 0.35 г сухого картофельного крахмала, после чего прибавляется 131 г воды, нагретой до  $80^\circ$ , и, наконец, 0.23 г перекиси водорода (27.26%). Температура смеси поднимается в течение 52 мин. до  $92^\circ$ , и реакция заканчивается. Для удаления крахмала с поверхности гранул к реакционной смеси добавляется жирный алкилсульфат, после чего производится промывка и высушивание. Во время полимеризации pH падает с 4.88 до 3.8. Одним из лучших стабилизаторов для суспензионной полимеризации винилацетата является поливиниловый спирт различной степени гидролиза. Крупнозернистые гранулы поливинилацетата получают, например (Швед. п. 140027; Австрал. п. 152048; Амер. п. 2535189), в присутствии 0.12—0.14% (к общей реакционной массе) поливинилового спирта и 0.2—0.5% диспергатора, получаемого конденсацией 2 мол. ароматической сульфокислоты, например изопропилнафталинсульфокислоты, с 1 мол. формальдегида. Водный (1%-й) раствор этого продукта должен иметь поверхностное натяжение не меньше 50 дин/см<sup>2</sup> при  $25^\circ$ . Поливиниловый спирт может иметь различную характеристику, например: а) получаться из поливинилацетата с вязкостью 60—80 сп при  $20^\circ$  и содержать 15—30 вес. % ацетатных групп (считая на исходный поливинилацетат); б) получаться из поливинилацетата с вязкостью 2—15 сп и содержать 30—45 вес. % ацетатных групп; в) состоять из смеси двух поливиниловых спиртов, из которых один получен из поливинилацетата с вязкостью 40—80 сп и содержит 5—20 вес. % ацетатных групп, а другой получен из поливинилацетата с вязкостью 2—15 сп и содержит 20—50 вес. % ацетатных групп. Применение частично гидролизованного поливинилацетата при полимеризации винилацетата в водной суспензии описывается также в Амер. п. 2555286. Так, например, 0.1 г поливинилового спирта, полученного из поливинилацетата с вязкостью 60 сп, содержащего 10 вес. % ацетатных групп, и 0.02 г поливинилового спирта, полученного из поливинилацетата, с вязкостью 7 сп, содержащего 42 вес. % ацетатных групп, растворяются в 150 г теплой воды. Раствор охлаждается до комнатной температуры, и к нему добавляется 0.01 г  $H_2O_2$  и 0.04 г  $NaHCO_3$ . Затем добавляется 150 г винилацетата, и смесь при энергичном перемешивании нагревается под обратным холодильником до  $85-90^\circ$  до тех пор, пока не прекратится образование флегмы в холодильнике. Зернистый продукт легко отделяется центрифугированием. Размер гранул-бисеринок регу-

лируется скоростью перемешивания. Применение растворимого в винилацетате инициатора, например перекиси бензоила, в количестве 0.1% (Герм. п. 490041; Брит. п. 261406) способствует образованию маленьких гранул полимера с диаметром от 0.1 до 2 мм. Тонкозернистый гранулированный полимер получается в присутствии перекиси бензоила и поливинилового спирта, желатина, крахмала, а также бентонита и  $\text{CaCO}_3$  при полимеризации при температуре 60—68°. Избыток воды (против соотношения 50—50) или недостаточное количество инициатора приводит к уменьшению степени полимеризации и выхода полимера. Выход увеличивается с увеличением продолжительности обработки и увеличением содержания инициатора. При медленном перемешивании образуются комки полимера.

Применение минеральных стабилизаторов при суспензионной полимеризации винилацетата описано в ряде вариантов. Так, например (Брит. п. 455742), 90 г винилацетата размешивается в 200 г воды, 10 г тонко измельченного талька и 0.5% перекиси бензоила и нагревается в течение 3 час. при температуре 80°. Полимер получается в виде мелкозернистого порошка.

Карбонаты  $\text{Ca}$ ,  $\text{Ba}$  и  $\text{BaSO}_4$  являются эффективными неорганическими диспергаторами.\* Средний диаметр получаемых бисеринок лежит между 0.05 и 2 мм. Диаметр уменьшается с уменьшением количества диспергирующего вещества. Рекомендуется также одновременное применение как минеральных веществ ( $\text{NaCl}$ ), так и органических стабилизаторов (поливиниловый спирт, желатин, агар,  $\text{Na}$ -карбоксиметилцеллюлоза).

Суспензионная полимеризация винилацетата в присутствии поливинилового спирта и перекиси бензоила при добавлении  $\text{NaCl}$  осуществляется при температуре 65—150°.

Влияние на суспензионную полимеризацию винилацетата\*\*  $\text{NaCl}$  определяется тем, что при добавлении  $\text{NaCl}$  уменьшается растворимость винилацетата и диспергирующих веществ. При увеличении концентрации  $\text{NaCl}$  наблюдается повышение удельного веса и вязкости дисперсионного раствора и стабильность суспензии подчиняется закону Стокса. При проведении полимеризации винилацетата при весовом соотношении винилацетата и воды 1 : 1 максимальная концентрация  $\text{NaCl}$  равнялась 10%. Установлено, что поверхностное натяжение, равное 11 дин/см<sup>2</sup> при 60°, способствует завершению полимеризации.

При осуществлении суспензионной полимеризации, так же как и при полимеризации в растворителе, с успехом могут быть применены ультразвуковые волны.\*\*\* При помещении смеси 15 г винилацетата, 15 г бензола, 75 мг перекиси бензоила в поле ультразвука с частотой 540 кц (1000 в, 160 ма) выход поливинилацетата равен 68.3% через 7 час. при 75°. При увеличении напряжения до 1450 в, силы тока до 185 ма выход полимера через 4.5 часа равен 77.17%, а степень полимеризации увеличивалась с 1205 до 3980.

Ультразвуковая суспензионная полимеризация протекает в общем аналогично обычной бисерной полимеризации, осуществляемой при механическом перемешивании. Получаются мелкие гранулы одинакового размера. Выход полимера составляет около 78%.

\* Okamura, Koshimoto, Yamagata, Chem. High Polymers (Japan), 7, 285 (1950).

\*\* Takigawa, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 56, 356 (1953).

\*\*\* Koshino, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 56, 618 (1953); 57, 210 (1954).

Степень полимеризации винилацетата при суспензионной полимеризации регулируется количеством инициатора, температурой реакции, а также добавкой различного количества ацетальдегида или пропионового альдегида (рис. 36). Пропионовый альдегид при полимеризации винилацетата оказывает ингибирующее воздействие, в 10 раз большее, чем ацетальдегид, причем различие в их действии определяется тем, что ацетальдегид является переносчиком цепи, пропионовый альдегид — ингибитором реакции.\*

Кроме альдегидов, могут применяться и другие ингибиторы, например фенолы, соли меди и др. Например (Фр. п. 810812), смесь, состоящая из 50 г винилацетата, 0.25 г перекиси бензоила, 0.2 г поливинилпирролидона, 0.02 г  $\text{CuSO}_4$  (ингибитор), 0.2 г уксусной кислоты и 100 г воды, нагревается при перемешивании в течение 5 час. Получается зернистый полимер, тогда как в отсутствие ингибитора наряду с зернистым полимером получается также хлопьевидный полимер в водной фазе.

Метод регулирования реакции при суспензионной полимеризации винилацетата путем введения ингибиторов является во многих случаях более предпочтительным.

Полимер, полученный суспензионной полимеризацией, имеет более высокий молекулярный вес, чем, например, полученный при полимеризации в массе, и более однороден по составу. Следует иметь в виду, что в отдельных, различающихся по величине гранулах, полученных из одной и той же операции полимеризации, степень полимеризации продукта различна вследствие различных условий передачи тепла воде (в меньших гранулах тепло отводится более интенсивно, в связи с чем температура внутри гранулы оказывается меньшей, что и определяет большую степень полимеризации). Вследствие этого иногда применяется просеивание гранулированного полимера через сита с различным диаметром отверстий, что дает возможность получить партии, более однородные по молекулярному весу.

Полученные гранулы поливинилацетата обычно подвергаются некоторой дальнейшей обработке в целях их сушки и предотвращения слипания при хранении. Для сушки рекомендуется, в частности (Амер. п. 2637119; Канад. п. 497804), азеотропическая отгонка воды с жидкостью, кипящей ниже  $100^\circ$ , не смешивающейся с водой и не растворяющей полимера. В качестве такой жидкости могут быть применены соответствующие нефтяные фракции (петролейный эфир) с добавкой небольшого количества диспергирующего агента. Образующаяся при отгонке смесь паров воды и нефтяной фракции конденсируется, затем отделившийся из конденсата водный слой удаляется, а безводная жидкость возвращается в кипящую смесь. Кипячение продолжается до тех пор, пока не будет удалена основная масса содержащейся в гранулах полимера сорбированной воды. Предлагается также подвергать гранулы поливинилацетата предваритель-

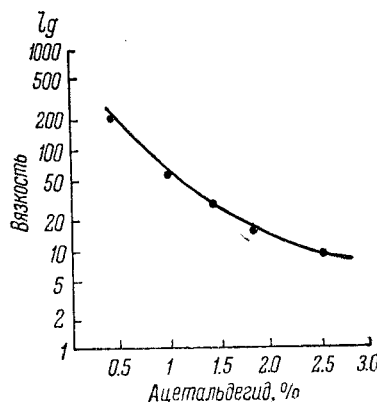


Рис. 36. Влияние концентрации ингибитора на степень полимеризации (полимеризация в суспензии).

\* Takigawa, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 56, 632 (1953).

ному набуханию в водном растворе диспергирующего агента (получаемого, например, конденсацией ароматических сульфокислот с формальдегидом и нейтрализацией свободных сульфогрупп конденсата для образования соли). Рекомендуется также сразу после завершения полимеризации и отделения гранул промывать их холодной водой [Яп. п. 4385 (1956)] или же покрывать влажные гранулы поливинилацетата канифолью (в количестве 0.1—5% от сухого веса полимера) или абиетиновой кислотой, с последующей сушкой при температуре 40—100° (Амер. п. 2550503).

### Эмульсионная полимеризация

Эмульсионный способ полимеризации первоначально получил распространение в области синтетического каучука (Герм. п. 254672), а затем был распространен на полимеризацию виниловых мономеров (Брит. п. 358534, 374436). Эмульсионный способ достиг в настоящее время высокой степени совершенства и для многих мономеров и, в частности, для винилацетата является наиболее надежным и дешевым способом полимеризации. Преимуществом этого способа является хороший отвод через воду тепла, выделяющегося при экзотермической цепной реакции полимеризации винилацетата. Большая часть винилацетата, получаемого в промышленности, перерабатывается в полимер именно по этому способу. Эмульсионная полимеризация существенно отличается от суспензионной. Если при суспензионной полимеризации процесс проходит в отдельных капельках мономера, то при эмульсионной полимеризации имеют место значительно более сложные процессы.

Метод эмульсионной полимеризации основан на диспергировании мономера в эмульсионной среде в присутствии эмульгаторов, понижающих поверхностное натяжение на границе между капелькой мономера и водой. Кроме винилацетата, воды, инициатора и эмульгатора, в реакционную смесь добавляются регуляторы pH, а также в некоторых случаях регуляторы поверхностного натяжения и степени полимеризации.

Размеры частиц получаемой дисперсии лежат обычно в пределах от 0.5 до 10  $\mu$  и являются, таким образом, значительно более крупными, чем типичные частицы латекса. В особых условиях эмульсионной полимеризации могут быть получены частицы полимера винилацетата размером 0.01—0.2  $\mu$ . Водные дисперсии поливинилацетата образуют пленки, имеющие большое значение для многих областей технического применения.

**Эмульсионная среда.** Универсальное применение в качестве эмульсионной среды получила вода. Вода применяется дистиллированная, а в технических процессах иногда депонизированная, или «смягченная». Для реакций, проводимых при температуре ниже нуля, для предотвращения замерзания воды добавляется небольшой процент этилового спирта или глицерина.

**Инициаторы.** В качестве инициаторов эмульсионной полимеризации обычно применяют водорастворимые перекиси (обычно перекись водорода, легко распадающуюся с образованием радикалов OH $\cdot$ ), а также надсернистые соли и пербораты, которые обладают также и некоторыми эмульгирующими свойствами. Применение растворимого в мономере инициатора, например перекиси бензоила, приводит к увеличению размеров частичек эмульсии, так как инициирование начинается в более крупных каплях мономера, чего не наблюдается с нерастворимым в мономере инициатором, при котором инициирование в каплях практически не происходит.



**Эмульгаторы.** Эмульгаторы обычно классифицируются по трем группам: непонной, анионной и катионной (нейтральной, отрицательной и положительной). В качестве эмульгаторов применяются соли жирных кислот — мыла, а также различные другие синтетические моющие и смачивающие вещества (ализариновое масло, нафталиновые сульфокислоты, например изопропилнафталинсульфокислота, октадецилбензолсульфокислота, сульфаты спиртов жирного ряда и др.). Предлагается также применение солей (щелочных и щелочеземельных металлов или аммония) — сополимера малеиновой кислоты с кумароном или инденом (Брит. п. 588041). Соли жирных кислот растворяются в воде, образуя, как известно, или молекулярные, или мицеллярные растворы. Молекулярная растворимость мыл в воде весьма мала (для пальмитата натрия  $30 \times 10^{-4}$  моль/л при  $60^\circ$ ). Растворимость мономеров в растворах мыла значительно выше, чем в чистой воде. При образовании эмульсии молекулы мыла ориентируются своими полярными концами к воде, а углеводородными гидрофобными концами перпендикулярно к поверхности капельки мономера, образуя прочный абсорбционный слой, обладающий гелеобразной структурой и значительной упругостью. Этот слой выдерживает обычные напряжения при диспергировании и определяет устойчивость эмульсии. Для образования стойкой эмульсии бывает достаточно весьма малой концентрации мыла в растворе ( $\sim 0.1\%$ ). При добавлении мономера («масло-растворимого») к такой системе он распределяется в ней тремя путями. Весьма небольшое количество мономера растворяется в воде, небольшое количество распределяется в неполярных слоях мицелл, а остальной мономер — в капельках эмульсии.

Для мыла и алкилсульфатов критическая концентрация для образования мицелл (обратная величина для характеристики эффективности мыла) увеличивается вчетверо при снижении вдвое числа атомов углерода. Так, мыла с 12 или меньшим числом атомов углерода являются весьма плохими эмульгаторами, если они применяются без других добавок. Однако критическая концентрация значительно снижается при добавлении некоторых минеральных солей. Мыло с 12—10 атомами С при этом становится удовлетворительным эмульгатором.\* Критическая концентрация мицеллообразования калиевых мыл каприловой и капроновой кислот уменьшается по мере увеличения концентрации винилацетата. Степень полимеризации винилацетата в присутствии лаурата и олеата падает с увеличением их концентрации. Добавление спиртов к растворам лаурата и олеата также приводит к снижению степени полимеризации.\*\*

**Защитные коллоиды** часто применяются вместе с эмульгаторами. В качестве защитных коллоидов применяются, так же как и при суспензионной полимеризации, растворимые в воде высокомолекулярные вещества — желатин, клей, поливиниловый спирт, водорастворимые производные целлюлозы и др. Они служат оболочкой для липких мономерно-полимерных частиц, предупреждая агломерацию и коагуляцию.

**Регуляторы pH среды.** Влияние pH среды в эмульсионной полимеризации весьма велико. Для оптимальной конверсии необходимо поддержание определенного pH. Регуляторами могут являться различные буферные вещества, например уксуснокислый цинк и др. pH среды непосредственно влияет на скорость распада водорастворимых перекисей, увеличивающуюся с повышением pH. Стабильность эмульсии также зависит от величины pH.

\* Harkins и др., J. Am. Chem. Soc., 69, 1429 (1947).

\*\* Sinoda, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 75, 437 (1954).

В качестве регуляторов поверхностного натяжения применяются обычно одноатомные алифатические спирты (аллиловый, гексиловый и др.). Добавка этих веществ уменьшает поверхностное натяжение, изменяя которое можно регулировать размер капель мономера в эмульсии.

В некоторых случаях добавляются регуляторы, обеспечивающие передачу цепи или ингибирующие вещества (ацетальдегид, пропионовый альдегид, меркаптаны, хлорсодержащие алифатические соединения и др.).

**Скорость перемешивания.** В эмульсионной полимеризации этот фактор применяется так же как и ряд других, чисто эмпирически. Указывается,\* что скорость реакции снижается и период ингибирования возрастает с увеличением скорости перемешивания. Перемешивание в эмульсионной полимеризации служит для двух целей: во-первых, для поддержания равномерности реакционной массы и предупреждения образования агломератов и, во-вторых, для поддержания одинаковой температуры во всей массе смеси.

В большинстве случаев процесс полимеризации идет лучше при возможно менее интенсивном перемешивании, так как при этом снижается продолжительность индукционного периода и облегчается контроль над скоростью действия модификатора, как было указано выше. С другой стороны, требуется достаточная скорость перемешивания для улучшения качества продукта и лучшего распределения тепла по всей реакционной массе.

**Температура полимеризации** может изменяться от температур, близких к нулю, до температуры кипения винилацетата.

Полимеризация в эмульсии протекает с большой скоростью (образование полимера происходит в сотые доли секунды, но не все молекулы полимеризуются сразу) и приводит к образованию поливинилацетата с высоким молекулярным весом.

Скорость полимеризации и молекулярный вес полимера могут изменяться в зависимости от количества и характера инициатора и эмульгатора, наличия в системе передатчиков цепи и ингибиторов, температуры и условий диспергирования.

**Применение окислительно-восстановительных систем** позволяет достигнуть высокой степени конверсии при температуре от 0 до 5°, тогда как такая конверсия при полимеризации в обычных условиях может быть получена лишь при температуре ~60–70°.

**Механизм эмульсионной полимеризации винилацетата.** По современным воззрениям на механизм эмульсионной полимеризации, предполагается, что в отличие от суспензионного процесса, при котором полимеризация протекает в каплях мономера, при эмульсионной полимеризации мономер полимеризуется в водном его молекулярном растворе, в особенности в сопряженном растворе, образуемом за счет проникновения мономера в мицеллы мыла между неполярными концами его молекул. Таким образом, реакционная смесь состоит из двух видов дисперсных частиц: мицелл мыла, содержащих мономер, и капелек эмульсии, стабилизированных эмульгатором. Вследствие относительно значительной растворимости винилацетата в воде (2.1% при 50° и 3.5% при 70°) имеет также значение и его молекулярный раствор в воде. Юрженко полагает, что

\* Shunmukham, J. Polymer Sci., 6, 631 (1951).

имеризация протекает первоначально в мицеллах эмульгатора,\* в ко-  
ые по мере хода реакции проникает мономер из стабилизированных  
капелек. Предполагается существование двух видов мицелл: сфери-  
ных (ионных) и пластинчатых. Пластинчатые мицеллы нейтральны или  
либо заряжены и состоят из двойного слоя мыла. Эти мицеллы являются  
сравнению со сферическими более упорядоченными и ориентирован-  
ыми системами.

По другим наблюдениям,\*\* ход развития эмульсионной полимериза-  
ции винилацетата может быть разделен на две стадии. В первой стадии  
реакция протекает в водной фазе, во второй стадии — в полимерных  
капельках. Во второй стадии происходит весьма значительное повышение  
степени полимеризации винилацетата. Эмульсионный полимер является  
очень гетерогенным по составу.

Образующиеся молекулы полимера при определенной степени поли-  
меризации становятся не растворимыми в мицеллах эмульгатора и пере-  
ходят в водную фазу. К этим молекулам также диффундирует мономер  
из капелек. Таким образом, капли мономера в эмульсии являются в основ-  
ном лишь хранилищами мономера, а процесс инициирования и роста по-  
лимера происходит в мицеллах и водной среде (при применении водо-  
растворимого инициатора).

Маркова, Хомиковский и Медведев\*\*\* указывают, что реакция иници-  
ирования происходит в молекулярном водном растворе мономера, даль-  
нейшие реакции совершаются в агрегате молекул, стабилизированных  
эмульгатором. Особенности реакции (увеличение скорости, малый раз-  
мер частиц латекса, высокий молекулярный вес полимера) объясняются  
увеличением продолжительности жизни полимерного радикала вслед-  
ствие структурообразования и резкого возрастания вязкости в частицах.  
Коллоидная растворимость перекиси бензоила в растворах мыла (натрие-  
вая соль солей сульфокислот жирного ряда  $C_{12}-C_{18}$ ) линейно возраст-  
ает с увеличением концентрации мыла. Количество растворяющейся пе-  
рекиси на единицу мыла постоянно и составляет  $\sim 0.3\%$  (табл. 69).

Т а б л и ц а 69

## Растворимость органической перекиси в растворах мыл

|  | Концентрация мыла в растворе, % |     |      |
|--|---------------------------------|-----|------|
|  | 1.25                            | 5.0 | 15.0 |
| $\frac{\text{г перекиси}}{100 \text{ мл раствора мыла}} \times 10^3$ | 3.8                             | 15  | 48   |
| $\frac{\text{г перекиси}}{\text{г мыла}} \times 10^3$                | 3.1                             | 3.0 | 3.8  |

При эмульсионной полимеризации в присутствии мыл играет роль спо-  
собность полимеров растворяться и набухать в собственных мономерах.  
Если полимер набухает в мономере, как например поливинилацетат, то

\* А. Ю р ж е н к о, ЖФХ, 19, 152 (1945).

\*\* M a t s u m o t o, U k i d a, I w a s a k i, Chem. High Polymers (Japan),  
7, 390 (1950).

\*\*\* З. М а р к о в а, П. Х о м и к о в с к и й, С. М е д в е д е в, ДАН СССР,  
75, 243 (1950).

дальнейшая реакция протекает в частицах полимера, внутрь которых диффундирует мономер,\* если же полимер не набухает в мономере, полимеризация (под влиянием водорастворимых перекисей) происходит в молекулярном растворе мономера в воде.\*\*

Указанные представления позволяют объяснить многие специфические эмпирически найденные закономерности эмульсионной полимеризации, в частности то, что: а) размер частичек образующегося при эмульсионном процессе полимера значительно меньше капелек диспергированного мономера; б) в процессе полимеризации происходит постепенное уменьшение среднего радиуса частиц полимера и мицеллы; эмульгаторы постепенно исчезают, и мыло адсорбируется на поверхности образующегося полимера вследствие более высокой дисперсности (и следовательно, большей удельной поверхности) полимера по сравнению с капельками мономера; в) скорость полимеризации зависит от размеров капелек мономера и увеличивается с уменьшением их диаметра; г) скорость полимеризации и молекулярный вес полимера зависят от характера и концентрации эмульгатора.

Содержание мономера в эмульсии может варьироваться в широких пределах, и максимум его определяется геометрическими соображениями (возможность размещения капелек эмульсии в данном объеме). Обычно применяющиеся концентрации лежат в пределах 30—60% мономера. Продолжительность полимеризации в эмульсии значительно меньше, чем в растворителе, и составляет 1.5—6 час. Получение полимеров более высокого молекулярного веса, чем при полимеризации в блоке, объясняется тем, что молекулы мономера, находящиеся в мицеллах, менее доступны для инициатора и агентов, вызывающих передачу или обрыв цепи, чем молекулы, находящиеся в жидкой фазе при блочной полимеризации.\*\*\*

Эмульсионная полимеризация может осуществляться и без типичных коллоидных электролитов (мыла), в присутствии растворимых в воде инициаторов (персульфата натрия, калия, аммония). В некоторых процессах (Брит. п. 494772) стремятся получить эмульсию типа «вода в масле», не применяя эмульгаторов, а используя добавку растворителя. Например, смешивают 150 г винилацетата, 100 г толуола и 150 г воды и вводят персульфат в качестве инициатора. Эмульгированную смесь нагревают при перемешивании в закрытом сосуде в течение 8—12 час. при температуре 70° и затем охлаждают (при перемешивании). Получается текучая кремозоподобная масса, образующая прозрачную пленку.

Возможно также совместное применение инициаторов, растворимых в воде, и инициаторов, растворимых в мономере. При этом может протекать комбинированная эмульсионно-суспензионная полимеризация. Одновременное применение двух инициаторов, растворимых в воде и мономере, открывает возможность регулировки соотношения полимеров, получающихся в виде гранул и стойкой дисперсии и степени полидисперсности гранул.\*\*\*\*

\* П. Хомиковский, ДАН СССР, 59, 615 (1948).

\*\* П. Хомиковский, Е. Заболотская, С. Медведев, Сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений», Изд. АН СССР, М.—Л., стр. 45 (1949).

\*\*\* Hohenstein, Siggia, Mark, India Rubb. W., 111, 173 (1944); Обзор представлений об эмульсионной полимеризации: С. Воюцкий, М. Зайцева. Успехи химии, 16, 69 (1947); П. Хомиковский, ДАН СССР, 60, 615 (1948); Сб. «Высокомолекулярные соединения». Госхимиздат, М., вып. 7, 90 (1948), вып. 8, 70 (1949); Успехи химии, 28, 547 (1959).

\*\*\*\* Б. Рutowский, Г. Гончаров, А. Муровин, цит. по: В. Корша, Химия высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, М.—Л., стр. 258 (1950).

При эмульсионной полимеризации, так же как и при других процессах полимеризации, к винилацетату может быть добавлено желаемое количество пластификатора. В этом случае получают пластифицированные дисперсные частицы поливинилацетата.

При действии ультразвуковых волн на эмульсию винилацетата наблюдается значительно большее увеличение степени полимеризации и выхода полимера, чем при механическом встряхивании, причем влияние озвучивания на степень полимеризации больше, чем на выход полимера. Было обнаружено также, что при озвучивании эмульсии в течение 30 мин. разложение инициатора происходит в 2 раза быстрее, чем только при нагревании в аналогичных условиях. Указанное действие ультразвука объясняется активированием молекул инициатора и повышением растворимости и скорости растворения мономера.\*

В другой работе\*\* полимеризация винилацетата в присутствии поливинилового спирта в качестве эмульгатора и перекиси бензоила в качестве инициатора производилась в эмульсии, образованной (и поддерживаемой) под действием ультразвука при 65°. Поливинилацетат получился в виде тонкой дисперсии и имел более высокую степень полимеризации по сравнению с поливинилацетатом, полученным в обычной эмульсии.

Дальнейшая обработка полимеризованной эмульсии зависит от того, будет ли эмульсия использоваться как таковая, т. е. в виде латекса, или же полимер будет назначаться для дальнейшей переработки. В этом случае прибегают к осаждению эмульсии, которое производится при добавке электролитов, снижающих рН среды и разрушающих абсорбированные слои дисперсной фазы. Осажденный таким образом полимер отфильтровывается и отмывается от эмульгатора, добавленного электролита и других примесей. Эмульсия может быть также разрушена путем замораживания или электрофореза. Полимер может быть также выделен распылением эмульсии в горячем воздухе (сушка) или упариванием в вакууме. В связи с большой активной поверхностью тонкодисперсного полимера полная отмывка электролита и других примесей трудно осуществима, вследствие чего эмульсионные полимеры отличаются меньшей чистотой, чем полимеризованные в блоке, в растворителе или суспензионным (бисерным) методом.

Различные варианты эмульсионного процесса полимеризации описываются в ряде патентов. Стабильные водные эмульсии поливинилацетата получают (Герм. п. 727955) при нагревании винилацетата в присутствии воды, инициаторов и эмульгаторов. Например, 80 г 3%-го водного раствора оксиэтилполивинилового спирта нагревают до 70° с 20 г винилацетата и 0.5 г 30%-й перекиси водорода. При этом получается после 6-часового нагревания тонкодисперсная эмульсия, не содержащая мономера. В качестве эмульгаторов предложено также применение смесей сульфоспиртов (цетилового и олеилового). К эмульсии могут добавляться защитные коллоиды — метилцеллюлоза, поливиниловый спирт и его производные и др., ингибиторы, инициаторы ( $H_2O_2$ , персульфат аммония или калия, пербораты, перкарбонаты, органические перекиси и др.). Например, азеотропная смесь из 2200 г винилацетата, содержащего 1% ацетальдегида, 2500 г дистиллированной воды, содержащей 2.2% смеси окта- и гексадецилсульфоната и 5 г 50%-го раствора  $K_2S_2O_8$ , нагревается с обратным хо-

\* Sata, Harisaki, Kolloid. Z., 135, 182 (1954).

\*\* K os i n o, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 57, 210 (1954).

лодильником в течение 6 час. при 66°. Выход полимера составляет 92%. Делается попытка (Амер. п. 2444396) установить условия, связывающие процент эмульгатора по весу смолы ( $Y$ ) и среднюю величину частиц в микронах ( $X$ ) для водных эмульсий, содержащих поливинилацетат и гидрофильный коллоидный эмульгатор:  $X(Y - 0.5) = 9$ . Так как поверхность частиц, отнесенная к единице веса полимера, обратно пропорциональна среднему диаметру частиц, то эта формула действительна при постоянной толщине оболочки эмульгатора на поверхности частиц. Например, 900 г винилацетата, 800 г воды, 4.25 г траганта, 8.5 г частично гидролизованного поливинилацетата, 1.7 г натриевой соли сульфоновой кислоты диоктилсукцината и 1.5 г перекиси бензоила нагревают при размешивании до температуры 83° под обратным холодильником. Затем смесь охлаждают, причем образуется эмульсия с вязкостью 700 сп (при 20°), содержанием твердого вещества 55% и средним размером частиц  $\sim 3.5$  м. Если к такой эмульсии добавить (на 100 г) 12 г этилацетата, 3 г дибутилфталата и 4.5 г воды, то получается кремообразная композиция с вязкостью 2000 сп (при 20°).

Рекомендуется (Амер. п. 2562440) при эмульсионной полимеризации применять соотношение стабилизатора, эмульгатора и агента, снижающего поверхностное натяжение, 70 : 30 : 25. В качестве стабилизатора применяется жирный спирт, содержащий 10—20 атомов С. Эмульгатором служит соль алкиламина сульфоспирта, содержащего 10—20 атомов С; в качестве агента, снижающего поверхностное натяжение, — аммоний или Na-сульфонат диоктилового эфира янтарной кислоты.

Согласно Амер. п. 2662863, эмульсионная полимеризация винилацетата осуществляется путем диспергирования мономера в 2—10%-м водном растворе гидрофильного диспергатора (поливиниловый спирт) с образованием эмульсии, содержащей не больше 5% мономера. Полимеризация ведется в присутствии перекисного инициатора. Мономер добавляется в эмульсию таким образом, чтобы его концентрация была не больше 5%, когда концентрация полимера не превышает 20%, и не более 3%, когда концентрация полимера повышается от 20 до 60%. pH в начале реакции должен быть не выше 4 и в конце не выше 6. Прежде чем полимеризация достигает 50%, в смесь добавляется циклический спирт в количестве не меньше 0.1% от веса воды (абиетиновый, гидроабиетиновый, сульфированный гидроабиетиновый и др.).

По Амер. п. 2662866, полимеризация проводится так же, как и в предыдущем случае. Спирт (первичный, насыщенный или моноолефиновый) вводится в количестве 0.1—5% от общего веса полимеризуемого винилацетата, и добавляется насыщенный алифатический или ароматический углеводород в количестве 10—500% от веса спирта. Спирт должен иметь хотя бы одну углеводородную цепь, содержащую не менее 8 атомов С при общем количестве атомов С в молекуле спирта от 8 до 20. Углеводород содержит в молекуле 6—20 атомов С и не менее одной неразветвленной углеродной цепи с числом атомов С не меньше 6. Поливинилацетатные эмульсии, имеющие высокую стабильность при разбавлении, получают путем ступенчатой полимеризации винилацетата (Амер. п. 2614087) в присутствии водного раствора полностью гидролизованного поливинилового спирта (2—10%), перекисного инициатора ( $H_2O_2$  и др.) и высшего спирта (например, лаурилового). При этом pH поддерживается между 4 и 6. Указанный процесс может быть несколько модифицирован (Амер. п. 2614088).

К раствору поливинилового спирта и инициатора добавляется 1.5—3% винилацетата, смесь нагревается, и винилацетат в дальнейшем до-

бавляется небольшими порциями, так, чтобы поддерживалась концентрация мономера ниже 5% при концентрации полимера менее 20% и ниже 3%, когда концентрация полимера превышает 20%. pH держится, как и в предыдущем случае, между 4 и 6. Получающиеся эмульсии имеют концентрацию полимера 40%. Указывается, что эмульсионная полимеризация винилацетата протекает равномерно и с хорошим конечным результатом, если процесс вести в присутствии 0.1—0.2% сульфированного эфира жирной кислоты (например, изопропилолеата), содержащего 9—24 атомов С. Жирная кислота, входящая в состав эфира, имеет углеводородную цепь, содержащую 8—18 атомов С. В качестве инициатора используются перекиси и персульфаты. В эмульсию вводится также алифатический меркаптан в количестве 0.001—0.9%, поливиниловый спирт в количестве 1.0—10.0% и комплексный неорганический цианид  $K_4Fe(CN)_6$ ,  $K_3Fe(CN)_6$  в количестве 0.001—0.005%. Например, 3 г поливинилового спирта растворяется в 30 г воды; 0.2 г сульфированного изопропилолеата и 0.0015 г  $K_4Fe(CN)_6$  растворяются отдельно, каждый в 5 мл воды, и добавляются к смеси, которая затем эмульгируется с 60 г винилацетата, содержащего 0.25 г третичного октилмеркаптана. Затем добавляется 0.3 г  $H_2O_2$  (30%-й), растворенной в 5 г  $H_2O$ , и смесь нагревается до 63°, после чего начинается экзотермическая реакция, заканчивающаяся через 3 часа. Получается стабильная эмульсия, образующая при высыхании при комнатной температуре прозрачную пленку. Сульфированные высшие спирты в виде натриевой соли сульфокислоты рекомендуется применять [Яп. п. 139 (1952)] для полимеризации при умеренной температуре. Например, к 35 г винилацетата в 105 г 3%-го раствора сульфоната добавляется 0.35 г персульфата натрия и 0.35 г  $Na_4P_2O_6$ . Полимеризация проводится при температуре 30° в течение 24 час. Полимер получается с выходом 96.2% и со степенью полимеризации 2820.

Применение упомянутого выше диспергатора — солей (щелочных и щелочноземельных металлов, алюминия), сополимеров малеиновой кислоты с инденом или кумароном (Брит. п. 588041) — осуществляется следующим образом: 50 мл винилацетата диспергируется в водной фазе, состоящей из 90 мл воды с растворенной в ней малеиноинденовой солью и 10 мл кислой фосфорнонатриевой соли. Затем добавляется буферный раствор лимонной кислоты (до  $pH \approx 7.2$ ) и 0.1 г персульфата аммония. Эмульсификация смеси производится путем взбалтывания, и затем эмульсия нагревается (в закрытом сосуде) при 60° в течение 6 час. Получается полимер с выходом 93%. Для получения сополимера малеиновой кислоты 10 г тонко измельченного малеинового ангидрида растворяются при нагревании до 60° в 14 г инденовой фракции сольвентнафты. К раствору добавляют 0.025 г перекиси бензоила, и смесь выдерживают при 60° в течение 30 час. Образующаяся смола в горячем состоянии выливается в избыток холодной воды и после добавки едкого натра кипятится в течение 6 час. и оставляется на ночь. Полученная натриевая соль сополимера осаждается спиртом, отфильтровывается, промывается спиртом и высушивается.

Добавление к эмульсии винилацетата до или во время полимеризации от 0.05 до 2% метанола препятствует образованию полимера на стенках сосуда (Амер. п. 2581844). Полимеризация может проводиться при облучении эмульсии винилацетата при комнатной температуре. Например [Яп. п. 7689 (1951)], 150 г винилацетата в стеклянной колбе обрабатывается 860 мл водного раствора, содержащего 0.075% персульфата калия, 0.025% сернокислой закиси железа и 0.025%  $(CO_2H)_2$ , и выставляется на 1 час при температуре 15—16° при перемешивании на облучение ртутной

лампой. Получается поливинилацетат с молекулярным весом 13500. Предлагается также (Амер. п. 2611762) для ускорения эмульсионной полимеризации винилацетата добавлять в реакционную смесь 0.01—1.0% аллилитаконата или метиллилмалеата. Эти вещества не образуют в условиях реакции сополимеров с винилацетатом и не влияют на свойства продукта.

Эмульсионная полимеризация при низком содержании винилацетата [Яп. п. 5446 (1953)] проводится следующим образом. Смесь из 2 г поливинилового спирта, 75.3 г воды, 22 г винилацетата и 0.21 г винной кислоты нагревают в течение 2 час. Путем постепенного введения в реакцию 0.42% перекиси водорода получают полимер, содержащий 99% поливинилацетата.

Стабильные водные дисперсии поливинилацетата получают при эмульсионной полимеризации в присутствии поливинилового спирта или его водорастворимых производных в качестве диспергатора и перекисных соединений в качестве инициатора. Полимеризацию ведут в кислой среде в присутствии низкомолекулярных ацеталей, которые содержат 4—20 атомов С в молекуле, например  $(C_2H_5O)_2CHCH_3$ . Например, к 300 г 6%-го водного раствора поливинилового спирта, рН которого доведен до 3.4 добавлением муравьиной кислоты, приливают 0.9 г перекиси водорода (40%-й) и 3 г  $(C_2H_5O)_2CHCH_3$ , после чего нагревают до 65°. При этой температуре в течение 1 ч. 20 м. равномерно вводят 300 г винилацетата. В полученной дисперсии содержится менее 1% мономера. Показатель К (Фикентчера) полученного поливинилацетата равен 59—60 (Пат. ФРГ 944521).

Полимеризация винилацетата в эмульсии в окислительно-восстановительной системе (Фр. п. 894450) осуществляется при температуре кипения смеси в присутствии поливинилового спирта (или одного из его растворимых в воде производных). Например, к освобожденному от кислорода раствору поливинилового спирта добавляют раствор  $NaHSO_3$  и соль Мора, вводят винилацетат и добавляют при температуре 65° 1%-й раствор перекиси водорода.

Эмульсионная полимеризация винилацетата может осуществляться и под влиянием облучения  $\gamma$ -лучами.

Рассмотренные патентные предложения (а также другие, здесь не упомянутые) не вносят чего-либо принципиально нового в общие положения, характеризующие закономерности эмульсионной полимеризации, и сводятся к различным вариациям природы и соотношения эмульгаторов, инициаторов, ингибиторов, стабилизаторов, регуляторов и веществ, регулирующих поверхностное натяжение.

Различные факторы, определяющие закономерности эмульсионной полимеризации, служили предметом многочисленных исследований. Изучалось влияние природы различных синтетических высокомолекулярных и природных эмульгаторов неионного, анионного и катионного типов на скорость и степень полимеризации винилацетата и стабильность образующейся эмульсии.\* При изучении эмульсионной полимеризации винилацетата, проводившейся в присутствии хлористого додецилпиперидиния, хлористого додецилпиридиния и четвертичных аммониевых солей, например, бромистого триметиламмония, установлено, что устойчивые эмульсии получают только при использовании бромистого триметиламмония в качестве эмульгатора катионного типа.\*\* Скорость поли-

\* M o t o y a m a, O k a m u r a, Chem. High Polymers (Japan), 8, 329 (1951).

\*\* M o t o y a m a, O k a m u r a, Chem. High Polymers (Japan), 10, 103 (1953).



меризации винилацетата в эмульсии и молекулярный вес полимера снижаются по мере увеличения концентрации мыла (для винилкапроната повышаются).\*

Растворимость мономеров в мыле является, таким образом, определяющим фактором при эмульсионной полимеризации.

Поверхностное натяжение между винилацетатом и водой измерялось на протяжении реакции полимеризации различными методами.\*\* Оказалось, что со временем поверхностное натяжение уменьшается вследствие растворения винилацетата. С растворами  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  поверхностное натяжение такое же, как и с водой. С водными растворами мыл поверхностное натяжение выше, чем с водой. При введении персульфата калия число капелек эмульсии быстро увеличивается.

Найдено также, что при применении в качестве эмульгатора при эмульсионной полимеризации винилацетата додецилсульфата натрия размер частичек эмульсии и количество аккумулялированного в них тепла заметно уменьшаются. Вследствие этого уменьшается степень разветвленности полимера. При минимальной температуре полимеризации ( $\sim 77^\circ$ ) количество мономера, оставшегося в частицах эмульсии, достигает 50%. Температура кипения мономера, содержащегося в набухших частицах полимера, выше нормальной ( $73^\circ$ ) и определяется уравнением Huggins—Boyer'a

$$\ln a_1 = \ln \left( 1 - \frac{x}{100} \right) + \frac{x}{100} + \mu \left( \frac{x}{100} \right)^2$$

и формулой

$$\Delta T = \left( \frac{RT^2}{L} \right) \ln a_1,$$

где  $x$  — выход полимера;  $\mu$  — константа взаимодействия между полимером и мономером;  $L$  — скрытая теплота испарения;  $T$  — абсолютная температура кипения мономера;  $\Delta T$  — степень повышения температуры кипения.\*\*\*

Некоторые окислительно-восстановительные системы были охарактеризованы применительно к эмульсионной полимеризации винилацетата при низких температурах. Сравнение действия различных восстанавливающих агентов при эмульсионной полимеризации при комнатной температуре в присутствии  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  показало, что эффективное действие оказывают тиосульфат натрия,  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , бура, а также восстановленное порошкообразное железо.\*\*\*\*

Эмульсионная полимеризация винилацетата в присутствии  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  с сернокислой закисью железа и щавелевой кислотой значительно ускоряется на свету.  $\text{KJ}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{NH}_2\text{—NH}_2$  ускоряют разложение персульфата, но не полимеризацию, в то время как  $\text{NaHSO}_3$ , триэтанолламин и гидроксилламин ускоряют полимеризацию, но не оказывают никакого действия на скорость разложения персульфата. В системе, содержащей закисное сернокислое железо и щавелевую кислоту, ускоряются обе реакции.

В качестве инициаторов полимеризации винилацетата (и других виниловых производных) были использованы борфториды *n*-бромфенилдиазо-

\* Okamura, Motoyama, Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ., 17, 220 (1955).

\*\* Okamura, Torii, Chem. High Polymers (Japan), 4, 7 (1947).

\*\*\* Okamura, Motoyama, Bull. Inst. Chem. Research Kyoto Univ., 31, 142 (1953).

\*\*\*\* Okamura, Urakawa, Chem. High Polymers (Japan), 7, 204 (1950).

ния и *n*-метоксифенилдиазония, в присутствии гидрохинона или железо-аммонийной соли серной кислоты в интервале температур от 0 до 50°. Взаимодействие гидрохинона или железоаммонийной соли серной кислоты с борфторидом диазония приводит к образованию свободных радикалов, являющихся инициаторами полимеризации. Полимеризация проводилась в присутствии эмульгатора (МР—635), состоящего из алкилсульфоновых кислот, содержащих 16 атомов углерода, углеводов, хлористого натрия, сернокислого натрия, изопропилового спирта и воды.\* Механизм окислительно-восстановительной полимеризации винилацетата изучался для различных систем, содержащих органическую перекись, восстановитель и соль тяжелого металла.\*\* В системе закисная соль металла—*n*-хлорбензолсульфиновая кислота—перекись бензоила двухвалентный ион железа  $Fe^{++}$  эффективен при низкой концентрации инициатора, причем каждой температуре соответствует определенная оптимальная концентрация  $Fe^{+++}$ . Влияние ионов  $Mn^{++}$  и  $Co^{++}$  при низких концентрациях аналогично влиянию железа. Однако эти ионы ускоряют реакцию полимеризации и при высоких концентрациях. Медные соли ускоряют реакцию полимеризации при очень низких концентрациях. Изучались также реакции между  $Fe^{++}$  и перекисью бензоила и между  $Fe^{+++}$  и *n*-хлорбензолсульфиновой кислотой. Для первой реакции определялось соотношение скоростей реакции в различных растворителях, в том числе в водноацетоновом растворе.

Полярграфическое определение ионов железа показало, что реакция между  $Fe^{+++}$  и *n*-хлорбензолсульфиновой кислотой протекает быстрее, чем между  $Fe^{++}$  и перекисью бензоила. Полярграфический метод был применен также для характеристики реакций между  $Fe^{+++}$  и бензоином и между перекисью бензоила и бензоином. Реакция между  $Fe^{+++}$  и бензоином протекает быстро, а между перекисью бензоила и бензоином очень медленно или совсем не идет. Реакция полимеризации винилацетата под действием системы бензоин—железо—перекись бензоила является, таким образом, типичным окислительно-восстановительным процессом, в котором железо играет роль посредника. Скорость разложения перекиси бензоила в присутствии *n*-хлорбензолсульфиновой кислоты очень мала. Эта скорость возрастает в системе железо—сульфиновая кислота—перекись бензоила. Скорость пропорциональна количеству  $Fe^{+++}$  иона.

Порядок эффективности различных металлов при разложении перекиси бензоила в системах металл—сульфиновая кислота—перекись бензоила следующий: \*\*\*  $Cu > Fe > Mn > Co$ . Обнаружено, что следы различных аминов промотируют полимеризацию винилацетата в системе *n*-хлорбензолсульфиновая кислота—перекись бензоила. При использовании в качестве промотора дифениламина при 40° наиболее эффективной оказалась смесь: дифениламин + перекись бензоила = 0.07 : 1. Устранение из системы *n*-хлорбензолсульфиновой кислоты приводит к исчезновению полимеризующего действия, тогда как добавка солей железа увеличивает полимеризационный эффект. Дифенил- и тетрафенилгидразин оказывают одинаковое ускоряющее влияние в системе дифениламин—сульфиновая кислота—перекись бензоила. Диметиланилин также применяется в окислительно-восстановительных системах. Наиболее эффективна эквивалентная смесь  $C_6H_5N(CH_3)_2$  с *n*-хлорбензолсульфиновой кис-

\* Marvel и др., J. Am. Soc., 75, 3846 (1953).

\*\* Ukita, Chem. High Polymers (Japan), 10, 220 (1953).

\*\*\* Ukita, Chem. High Polymers (Japan), 10, 371, 441 (1953).

лотой и перекисью бензоила. Установлено, что ацетальдегид является передатчиком цепи в системах диметиланилин—*n*-хлорбензолсульфиновая кислота—перекись бензоила и диметиланилин—перекись бензоила, замедлителем в системе *n*-хлорбензолсульфиновая кислота—перекись бензоила и ускорителем в системе *n*-хлорбензолсульфиновая кислота—перекись бензоила, содержащей соли железа.

Исследование размеров частиц поливинилацетата в полимеризованной эмульсии показало, что в зависимости от условий полимеризации могут быть получены как более грубые суспензии, с размером частиц 0.5—2  $\mu$ , часто агломерирующихся в более крупные комочки, так и настоящие латексы с размером частиц 0.05—0.2  $\mu$ .

Исследование некоторых поливинилацетатных эмульсий под обычным и электронным микроскопом \* показало наличие агломератов порядка 20  $\mu$  в диаметре. Основная масса состоит из частичек с диаметром около 2  $\mu$ . В электронном микроскопе были обнаружены частички с диаметром 0.5—1  $\mu$ . Явление коалесценции частиц может быть регулировано и предотвращено применением эмульгаторов, лучшим из которых является додецилсульфонат натрия. В отсутствие стабилизаторов получаются относительно крупные частицы (0.1—1.0  $\mu$ ).

Форма частиц в поливинилацетатной эмульсии (полимеризация в присутствии  $K_2S_2O_8$ ) почти сферическая, со средним отношением осей около 0.9 (наблюдение под электронным микроскопом). Общее число частиц почти постоянно от начала до конца полимеризации. Каждая частица состоит по крайней мере из 10000 макромолекул в скрученном виде.\*\*

**Нерастворимый поливинилацетат.** Образование нерастворимого полимера винилацетата в процессе полимеризации было описано Штаудингером и Швальбахом.\*\*\* Они объясняли нерастворимость этого полимера образованием (с помощью уксусного ангидрида) мостичных связей между линейными макромолекулами.

Блейки и Крози \*\*\*\* наблюдали образование нерастворимого полимера при нагревании винилацетата с обратным холодильником в присутствии небольшого количества уксусного ангидрида и пербората натрия. После достижения вязкости около 100 сп полимер начинает становиться нерастворимым. При дальнейшем нагревании выпадает беловатая масса полимера, не растворимого в винилацетате и обычных органических растворителях, при температуре ниже 100° (при полимеризации с другими инициаторами выпадение полимера не наблюдалось). В присутствии растворителей образование нерастворимого полимера уменьшается. При полимеризации в заводском масштабе при непрерывной работе полимеризационных реакторов небольшое количество нерастворимого поливинилацетата образуется и при получении полимера низкой вязкости. Повышение вязкости поливинилацетата (без увеличения степени конверсии) имеет место при отгонке с паром летучих частей из полимеризованного продукта. Получение нерастворимого поливинилацетата наблюдалось и рядом других исследователей. Образование нерастворимых полимеров при применении перекисных инициаторов (например, перекиси бензоила) имеет место при введении их в реакцию в небольшом количестве. Объясняется это явление образованием поперечных связей (сшивкой). Такая сшивка образуется в резуль-

\* Capitani, Mussa, *Materie Plastiche*, 18, 257 (1952).

\*\* Okamura, Tanaka, *Chem. High Polymers (Japan)*, 5, 266 (1948).

\*\*\* Staudinger, Schwalbach, *Ann.*, 488, 8 (1931).

\*\*\*\* Blaikie, Crozier, *Ind. Eng. Chem.*, 28, 1155 (1936).

тате ряда процессов, рассмотренных выше, в частности, в результате «атаки» около третичных водородных атомов в неактивных макромолекулах и переноса цепи.

**Ионная полимеризация винилацетата**, как указывалось выше, ранее считалась неосуществимой. В последнее время было, однако, найдено, что, например, в присутствии триэтилбора винилацетат полимеризуется с умеренной скоростью при низкой температуре. Катализируют реакцию полимеризации винилацетата и другие алкильные производные бора (триизопропилбор, триизобутилбор), которые могут быть получены при взаимодействии эфира трихлористого бора с соответствующими алкилмагнийбромидом,\* а также смеси триалкилбора и трихлористого бора. Кислород и такие кислородсодержащие соединения, как гидроперекиси и окислы металлов, при этом значительно повышают скорость полимеризации.

Была проведена полимеризация винилацетата в присутствии различного количества кислорода при температуре  $30^\circ$ , продолжительности реакции 26 час. и концентрации триэтилбора 0.026 мол. на 1 мол. винилацетата. При изменении количества кислорода от  $1.6 \times 10^{-2}$  до  $14.3 \times 10^{-4}$  мол. на 1 мол. триэтилбора выход полимера увеличивается от 8.3 до 40.4%. При полимеризации в присутствии перекиси водорода при температуре  $23^\circ$ , продолжительности реакции 22 часа, концентрации триэтилбора  $2.6 \times 10^{-2}$  мол. на 1 мол. винилацетата, концентрации  $H_2O_2$   $8 \times 10^{-2}$  мол. на 1 мол. триэтилбора скорость полимеризации возрастает в 3 раза по сравнению с таковой в отсутствие перекиси.\*\*

При проведении полимеризации винилацетата в присутствии  $MnO_2$ ,  $V_2O_5$  и  $CuO$  в атмосфере азота скорость полимеризации повышается в 4—5 раз, причем  $MnO_2$  и  $V_2O_5$  являются более эффективными ускорителями, чем кислород.

В присутствии триалкилбора получены также сополимеры винилацетата и акрилонитрила.

Диэтилкадмий также может вызывать полимеризацию винилацетата (предположительно как катализатор анионного типа).\*\*\* Так, при смешивании 10 мл винилацетата с 1 мл  $(C_2H_5)_2Cd$  при комнатной температуре через 41 час образуется 45.5% полимера со степенью полимеризации 130.

## ТЕХНИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА

Техническая полимеризация винилацетата может осуществляться всеми описанными основными методами, а именно: путем полимеризации в массе (блочная полимеризация), в растворителе, в суспензии и эмульсии. В отличие от ряда других мономеров (стирол, метилметакрилат и др.) для поливинилацетата наряду с другими методами большое практическое значение имеет полимеризация в растворителях. Это объясняется тем обстоятельством, что значительное количество производимого поливинилацетата применяется для дальнейшей переработки с целью получения поливинилового спирта и его ацеталей, а основным методом их получения являются реакции, осуществляемые с поливинилацетатом в растворе его в органических растворителях. Таким образом, поливинилацетат, получаемый

\* Ashikara, Bull. Chem. Soc. (Japan), 31, 229 (1958).

\*\* Furukawa и др. J. Polymer Sci., 28, 227, 250 (1958).

\*\*\* Furukawa и др. J. Polymer Sci., 28, 234 (1958).

ри полимеризации винилацетата в растворителе без выделения его из растворителя, является готовым полупродуктом для производства поливинилового спирта и его ацеталей.

### Техническая полимеризация в массе

Полимеризация винилацетата в массе осуществляется путем нагревания более или менее значительного его количества с инициатором. Операция выполняется в обогреваемом котле с обратным холодильником и мешалкой. Полученный полимер выгружается на металлические противни, охлаждается и измельчается. На заводе в Бургхаузене полимеризация в массе осуществлялась в присутствии перекиси бензоила (0.08%), а степень полимеризации регулировалась добавкой ацетальдегида. Производственные рецептуры для получения поливинилацетата (марки Виннапаз) различной вязкости (20%-го раствора в толуоле, в сек.) приведены в табл. 70.

На заводе в Хехсте поливинилацетат (Mowilith 50) изготовлялся полимеризацией в блоке с постепенным приливанием мономера при температуре 85° при следующей загрузке: винилацетат — 130 кг, перекись бензоила — 300 г, пропионовый альдегид — 320 г. Применялся также бумажный мешок, помещаемый в реактор, в котором проводилась полимеризация (иначе прилипший к стенкам реактора полимер было трудно извлечь). После окончания полимеризации твердая масса превращалась в стружку на токарном станке.

В опытах Корбанка для осуществления технической полимеризации в блоке в присутствии инициатора (перекиси бензоила) с успехом был применен обогреваемый вакуум-мешатель. В мешатель для предотвращения бурной полимеризации первоначально загружалась лишь часть винилацетата. Затем, по мере полимеризации в течение продолжительного времени постепенно добавлялось остальное количество винилацетата. Не вошедший в реакцию винилацетат удалялся из мешателя путем включения вакуума и повышения температуры. Получалась совершенно чистая, бесцветная масса полимера, достаточно хрупкая после охлаждения, что обеспечивало возможность ее измельчения и удаления из мешателя. При омылении полученного таким образом поливинилацетата были получены поливиниловые спирты с величиной  $K$  до 30.

### Непрерывный метод полимеризации в массе

Описанные выше методы полимеризации в массе, применявшиеся в начальный период развития производства, в настоящее время почти не находят на практике применения вследствие общих для этого процесса недостатков: плохого удаления реакционного тепла (28 ккал./моль), перегревов массы, неравномерного состава полимера, образования пузырей и т. д. Так как полимеризованный в блоке винилацетат не находит непосредственного применения в качестве технического материала вследствие его

Таблица 70  
Производственные рецептуры для получения поливинилацетата различной вязкости

| Виннапаз | Мономер, кг | Ацетальдегид, кг |
|----------|-------------|------------------|
| В 5      | 1000        | 30               |
| В 17     | 1000        | 17               |
| В 60     | 600         | 6                |
| В 100    | 500         | 5                |
| В 1000   | 400         | 3                |
| В 10000  | 1000        | —                |

«хладотекучести», то для него оказались не имеющими практически смысла не только обычные процессы полимеризации в формах (стержни, трубки и др.), но и специальные процессы полимеризации в массе, предусматривающие устранение основных недостатков этого процесса, например полимеризация в виде тонких пластин, обеспечивающая отвод тепла, применяемая при изготовлении органического стекла из метилметакрилата и т. д. Полимеризация в массе применительно к винилацетату нашла

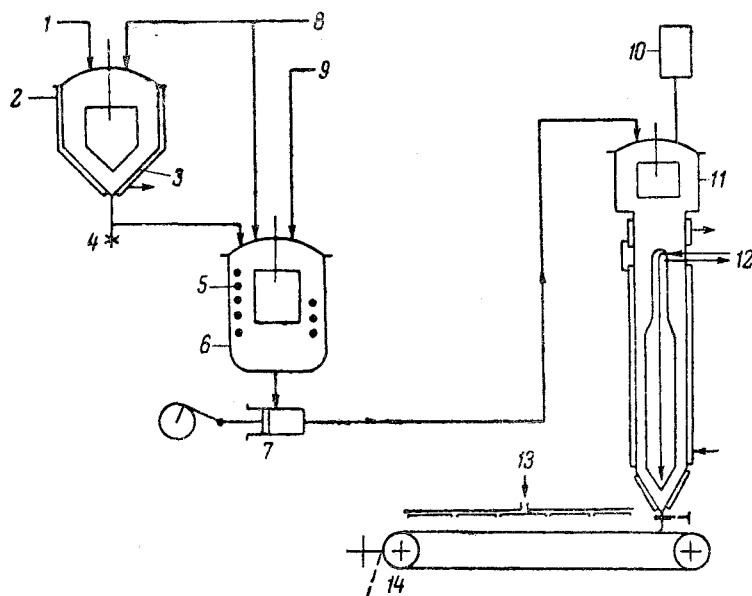


Рис. 37. Схема процесса непрерывной полимеризации винилацетата в блоке.

1 — инициатор; 2, 5 — холодная вода; 3, 6, 11 — алюминий; 4\* — вода; 7 — помпа; 8 — винилацетат; 9 — пропеновый альдегид; 10 — обратный холодильник; 12 — горячая вода; 13 — холодный воздух; 14 — поливинилацетат.

однако, свое практическое осуществление в виде непрерывного процесса в Германии.\*

Непрерывный метод полимеризации винилацетата применялся для получения поливинилацетата в довольно узких пределах молекулярного веса. Материал с низким молекулярным весом слишком жидок при температуре полимеризации, вследствие чего в полимеризационной башне наблюдаются турбулентные условия течения жидкости. Продукт же высокого молекулярного веса не обладает достаточной текучестью для прохождения через аппаратуру.

Оборудование (рис. 37) состоит из следующих основных элементов. Башня для полимеризации выполнена из алюминия. Она состоит из цилиндрической секции с рубашкой с внутренним диаметром ~600 мм и высотой 3.5 м. Торпедообразный обогреватель расположен в центре башни вниз. Этот обогреватель имеет диаметр 380 мм и высоту около 2.5 м. Нижняя часть башни снабжена соплом для выгрузки готового продукта в форме ленты, поступающей на стальную ленту конвейера, на которой он

\* Dunlop, Reese, Ind. Eng. Chem., 40, 654 (1948).

охлаждается струей воздуха. Наверху башни имеется расширенная секция в 980 мм диаметром и 800 мм высотой, снабженная мешалкой. Это обеспечивает возможность выхода парам и смешивание с мономером (возвращающимся из обратного холодильника) вновь поступающего свежего мономера и инициатора. Оборудование для приготовления раствора инициатора в мономере также изготовлено из алюминия. Баки для приготовления и хранения этих растворов снабжены внутренними змеевиками для охлаждения и обогрева. Отмеренное количество раствора инициатора в мономере поступает при помощи поршневого насоса из нержавеющей стали, приводимого в движение мотором. Сырой материал, поступающий в полимеризационный котел, готовится растворением инициатора (перекиси бензоила) в части винилацетата. Полученному раствору дают отстояться, чтобы отделить воду, находящуюся в инициаторе, от раствора.

Во время этой операции и последующего хранения до поступления в полимеризационную башню необходимо поддерживать температуру раствора инициатора в мономере при  $25^{\circ}$  и ниже. Концентрированный раствор инициатора затем смешивают с остальным винилацетатом и другими ингредиентами для получения раствора следующего состава: винилацетат — 3140 ф. (1413 кг), перекись бензоила (100%-я) — 27 ф. (12.3 кг) и пропионовый альдегид — 11.8 ф. (5.35 кг). Эта рецептура обеспечивает получение материала с молекулярным весом около 40000. Для увеличения молекулярного веса количество перекиси бензоила и вводимого пропионового альдегида снижают, а для снижения молекулярного веса применяют большее количество инициатора.

Для начала полимеризации при пустом аппарате в башню загружается около 45 ф. (20.4 кг) раствора мономера + инициатор и пускается горячая вода ( $75^{\circ}$ ). Струя раствора, содержащего мономер + инициатор, выпускается со скоростью 45 ф. (20.4 кг) в час. Эта скорость увеличивается на 22 ф. (10 кг) в час до достижения скорости 180 ф. (85.6 кг) в час. После наполнения аппарата на  $3/4$  (152 галлона) частично приоткрываются выпускные сопла. Открытие сопла постепенно увеличивается, по мере заполнения башни, пока скорость впуска не сравняется со скоростью выпуска. Уровень жидкости поддерживается до верхушки мешалки в расширенной верхней секции башни (около 205 галлонов). Температура циркулирующей воды поддерживается при  $93-107^{\circ}$ . Время нахождения мономера в башне около 8 час.

Производительность одной описанной установки составляет 50 т в месяц. Содержание мономера в полимере при этом составляло менее 0.5%.

Применение этого метода получения винилацетата требует частой очистки для удаления более вязкого полимера, который постепенно откладывается на стенках башни. Удаление нароста полимера производится хорошим растворителем, например этилацетатом, при температуре кипения; если нарост остается слишком долгое время, то он обнаруживает тенденцию переходить в нерастворимое состояние.

К недостатку процесса следует отнести и возможность получения поливинилацетата лишь в сравнительно узком интервале молекулярных весов: 30000—60000.

### Техническая полимеризация в растворителе

При полимеризации винилацетата в растворителе открывается возможность получения полимера почти любой технической вязкости (до 60 сп и выше). Регулирование вязкости может быть осуществлено путем приме-

нения различных растворителей, изменения их концентрации в реакционной среде, изменения количества инициатора, а также введением ингибиторов и изменением температуры реакции. Примером осуществления непрерывного процесса полимеризации винилацетата является описанный метод производства Shawinigan Chem. Lt.\*

Из многочисленных растворителей применялись (наиболее дешевый — толуол (для полимеров низкой вязкости) и бензол (для полимеров более высокой вязкости).

На практике оказывается удобным поддерживать возможно постоянные температуру и время реакции. Содержание загрязнения в реагенте понижается до минимума дробной перегонкой, так что при контроле процесса можно измерять лишь количество растворителя и инициатора (главный растворитель может быть постоянным), а окончательная регулировка достигается прибавлением небольших количеств ацетальдегида.

Загрузка состоящая из винилацетата, бензола и инициатора, отрегулированная на требуемую вязкость, подается в алюминиевый котел с паровой рубашкой с мешалкой. Раствор постепенно нагревается с обратным холодильником, в течение 5 час., причем температура повышается с 71 до 76°. Вязкий раствор спускается в высокий, узкий бак, через который пропускается открытый пар. Растворитель и неизмененный винилацетат отгоняется, и их пары конденсируются. Верхний слой конденсата отделяется, перегоняется и применяется при следующей операции. Во время последней стадии паровой перегонки давление в котле повышается приблизительно до 3.5 кг/см<sup>2</sup>, что содействует удалению последних следов растворителя и размягчает полимер до состояния, позволяющего продавливать его через спускной клапан в днище куба. Выдавленный поливинилацетат подхватывается архимедовым винтом и продавливается через муфту, придающий ему форму стержня. Стержни полимера охлаждаются и режутся быстро вращающимся ножом на тонкие стружки, которые сушатся в струе воздуха при температуре не выше 60°. Слегка спекшийся при этом материал после охлаждения измельчается в молотковой мельнице и загружается для хранения во вращающийся бак (служащий в качестве смешивающего барабана и в качестве бункера). Поливинилацетат весьма текуч в холодном состоянии и предупредить его спекание в теплую погоду очень трудно. По этой причине его следует упаковывать в сравнительно небольшие емкости и хранить при возможно низкой температуре.

Полимеры, полученные описанным способом, представляют собой светлые, бесцветные термопластичные смолы, растворимые в большинстве органических растворителей.

Наряду с полимеризационным котлом, снабженным мешалкой, для полимеризации винилацетата применяются также вращающиеся котлы емкостью 350 галлонов, снабженные рубашкой для обогрева или охлаждения.\*\*

Операция продолжается 4—5 час., после чего реакционная масса направляется в паровой дистиллятор, где паром, подаваемым через дно, отгоняется растворитель и непрореагировавший винилацетат. Дальнейшая обработка ведется, как описано выше. Стержни поливинилацетата, продавленные шприцмашиной, имеют диаметр ~100 мм и длину до 1.5 м и хранятся под водой до их нарезки в стружку. В США и Германии вместо

\* Blaikie, Crozier, Ind. Eng. Chem., 28, 1115 (1936).

\*\* Müller, Canadian Chem. Proc. Ind., 29, 395 (1945).



алюминиевых котлов для полимеризации стали применять стальные эмалированные автоклавы-полимеризаторы, рассчитанные на давление 10 ат.\* Эти автоклавы целесообразно применять в монолитном исполнении, без эмалированных фланцевых соединений большого диаметра. Для покрытия применяются эмали № 42 и «Пфаудлер 43».

Полимеризация винилацетата на заводе в Бурхгаузене велась в обычных реакторах с мешалкой, главным образом в этиловом спирте или этилацетате. Реже применялся толуол. Поливинилацетат марки виннапаз В

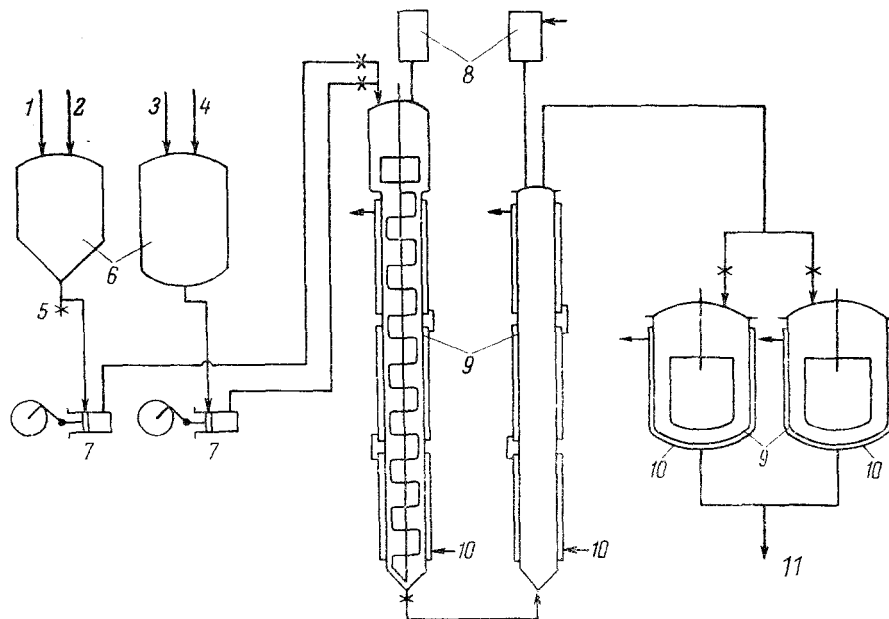


Рис. 38. Схема процесса непрерывной полимеризации винилацетата в растворе.

1 — этилацетат; 2 — инициатор; 3 — пропионовый альдегид; 4 — винилацетат; 5 — вода; 6 — алюминий; 7 — помпа; 8 — обратный холодильник (алюминий); 9 — стеклянная футеровка; 10 — горячая вода; 11 — поливинилацетат.

получался в 50%-м растворе мономера с применением перекиси бензоила в количестве 0,1—0,5%. Смесь нагревалась под обратным холодильником в течение 5—6 час., после чего летучие части удалялись путем отгонки в вакууме при 130°. Этот полимер был достаточно хрупким для того, чтобы его можно было извлекать из противней (РВ 27059).

Непрерывная полимеризация в растворе (в этилацетате) также применялась в Германии (J. G. Farbenind). Схема такого производства приведена на рис. 38.\*\*

На установке имеется две башни для полимеризации, изготавливаемые из эмалированной стали или выложенные стеклом. Обе башни диаметром 650 мм и около 6,4 м высотой. Первая башня имеет расширенную верхнюю секцию 875 мм диаметром и 1300 мм высотой и служит для впуска растворов. Первая башня также снабжена лопастной мешалкой из нержавеющей стали. Вал мешалки вращается со скоростью 40 об./мин. Вторая башня

\* Hermann, *Ingegneria Chim.*, 2, № 4, 13 (1953).

\*\* Dunlop, Reese, *Ind. Eng. Chem.*, 40, 654, (1948).

не имеет мешалки. Обе башни снабжены рубашкой, обогреваемой горячей водой. Они имеют трубчатые обратные холодильники с поверхностью охлаждения 1.8 и 0.15 м<sup>2</sup>, изготовленные целиком из алюминия.

Оборудование для перемешивания и приготовления растворов пропионового альдегида в винилацетате и перекиси бензоила в этилацетате также изготовлено из алюминия. Указанные растворы впускаются через мерник в башню в противотоке при помощи поршневого насоса из нержавеющей стали. По выходе из второй башни растворы направляются в баки для дополнительной полимеризации емкостью в 750 галлонов, облицованные стеклом и снабженные рубашкой и мешалкой. Температура в баках поддерживается циркулирующей горячей водой в рубашках. Для доведения раствора до надлежащей концентрации в бак можно добавлять растворитель. По этому процессу получается поливинилацетат различного молекулярного веса (табл. 71). Общий ход работы одинаков для получения всех сортов (за исключением изменения в рецептуре).

Таблица 71

Производственные рецептуры для получения поливинилацетата (марки мовилит) различной вязкости

|  | Мовилит 15     | Мовилит 20     | Мовилит 30     |
|--|----------------|----------------|----------------|
| Молекулярный вес . . . . .             | 14000          | 20000          | 32000          |
| Состав загрузки                        |                |                |                |
| Винилацетат, ф. . . . .                | 1725 (782 кг)  | 1725 (782 кг)  | 1725 (782 кг)  |
| Этилацетат, ф. . . . .                 | 715 (310 кг)   | 715 (310 кг)   | 715 (310 кг)   |
| Пропионовый альдегид, ф. . . . .       | 75.5 (34.2 кг) | 17.3 (7.83 кг) | 8.87 (4 кг)    |
| Перекись бензоила (100%-я), ф. . . . . | 78.5 (35.6 кг) | 32.8 (14.8 кг) | 3.45 (1.56 кг) |
| Продукция, кг/час. . . . .             | 324            | 284            | 168            |

Пропионовый альдегид растворяется в мономере, а перекись бензоила — в этилацетате. Воде, содержащейся в перекиси бензоила, дают отстояться от раствора. Растворы отдельно накачиваются насосами в реакционную колонну в пропорции 70 ч. раствора мономера и 30 ч. раствора инициатора в растворителе.

Загрузка пустой полимеризационной башни в начале полимеризации составляет  $\frac{2}{3}$  всей реакционной смеси. После наполнения наполювину и начала полимеризации заполнение продолжается до окончания реакции с возрастающей скоростью. Температура рубашки поддерживается при 80° в обеих башнях путем циркулирования горячей воды.

Температура в башне — это та температура, при которой жидкость кипит под обратным холодильником (около 80°). Количество флегмы в первой башне больше, а во второй башне меньше.

При выходе жидкости из второй башни содержание в ней мономера достигает 5—8%. Это количество можно свести к 2% и меньше путем выдерживания растворов в приемниках после полимеризации при 80° в течение нескольких часов.

Башни можно рассматривать как установки для предварительной полимеризации, а приемники как котлы для последующей окончательной полимеризации. Башни работают непрерывно, а приемники периодически.

Башни требуют частой промывки кипящим растворителем для удаления твердого полимера, отлагающегося на стенках башни. Нарастание на

стенках башни полимера увеличивается по мере повышения молекулярного веса получаемого полимера. Чистка должна производиться довольно часто, потому что полимер при длительном времени нахождения на стенках башни переходит в нерастворимое состояние.

Облицовка баков стеклом выбрана потому, что полимер обнаруживает меньшую тенденцию прилипать к гладкой поверхности стекла.

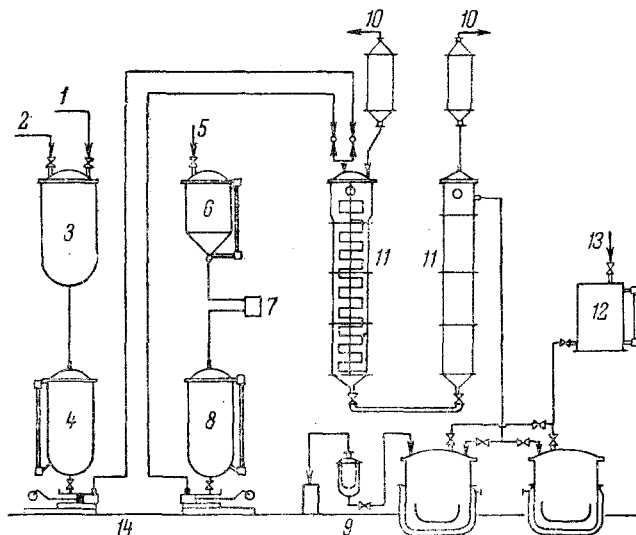


Рис. 39. Схема процесса непрерывной полимеризации винилацетата в растворе.

1 — пропионовый альдегид; 2 — винилацетат; 3, 8, 12 — мерник; 4 — приемник; 5, 13 — этилацетат; 6 — раствор инициатора; 7, 9 — фильтр; 10 — обратные холодильники; 11 — коловки для полимеризации; 14 — насосы.

По другому описанию непрерывного производственного процесса, \* реакционная смесь, состоящая из 7 ч. винилацетата, содержащего необходимое количество альдегида, и 3 ч. этилацетата, содержащего инициатор (перекись), накачивалась в U-образную эмалированную трубу, каждое колено которой имеет длину 5 м и диаметр 500 мм. Смесь входила через верх одного колена, снабженного длинной пропеллерной мешалкой. Второе колено, из которого выходил полимеризованный продукт, не имеет мешалки. Реакция велась при температуре кипения под обратным холодильником. Производительность такой системы 150 кг 70%-го раствора в час. Схема установки представлена на рис. 39.

#### Техническая полимеризация в суспензии

Суспензионная полимеризация винилацетата осуществляется в реакторах обычного типа, снабженных обогревом, мешалкой и обратным холодильником. Обычно применяются мешалки пропеллерного и весельного типа. Смесители, в которых перемешивание осуществляется при пропускании реакционной массы через трубки, в данном случае малопригодны, так как на стенках трубок быстро отлагается полимер. По тем же причинам

\* Burnett и др., Proc. Roy. Soc. (London), A221, 28 (1951).

в реакторе не должно быть неровных поверхностей и для нагрева и охлаждения не должны применяться змеевики. Для регулировки температуры применяется открытый пар и рубашка, в которую может подаваться холодная или горячая вода.

Вначале в производстве применялась в качестве инициатора перекись бензоила и в качестве суспендирующего агента поливиниловый спирт (РВ 27059). В Бурхгаузене производство суспензионного виннапаза ве-

Таблица 72

Степень полимеризации технического поливинилацетата в зависимости от количества ацетальдегида

| Виннапаз | Ацетальдегид на 1000 кг мономера, кг |
|----------|--------------------------------------|
| UW 10    | 2.2—2.5                              |
| UW 20    | 1.6—1.75                             |
| UW 50    | 0.9—0.95                             |
| UW 100   | 0.60                                 |
| UW 200   | 0.45                                 |
| UW 10000 | —                                    |

лось в воде с добавкой поливинилового спирта и перекиси бензоила (0.1%). Полимеризация велась при числе оборотов мешалки 120 в минуту до начала кипения смеси. Полимеризация продолжалась в течение 4 час. Полимер выделялся в виде бисера с диаметром гранул 0.1—1 мм (для получения бисера правильной сферической формы рекомендуется вести реакцию ниже температуры кипения смеси). Степень полимеризации регулировалась добавкой ацетальдегида (табл. 72).

Суспензионная полимеризация в присутствии перекиси бензоила и сополимера стирола и малеинового ангидрида в качестве суспензионного агента

осуществляется следующим образом: к 100 кг 0.02%-го водного раствора аммониевой соли сополимера малеинового ангидрида и стирола добавляется 100 кг винилацетата, содержащего 1 кг растворенной перекиси бензоила. Смесь нагревается под обратным холодильником при перемешивании при 70—80°. Через 45 мин. реакция заканчивается и реакционная смесь охлаждается до комнатной температуры при непрерывном перемешивании. Полученные гранулы поливинилацетата легко отделяются фугованием или фильтрованием. Выход полимера составляет 98—99% (Хехст; Герм. п. 879315).

Гранулированный поливинилацетат высокого молекулярного веса ( $K = 90$ ) был получен с применением перекиси ди-*о*-толуила. Вязкость этого продукта в 5%-ом растворе в этилацетате составляла 100—150 сп. Мовилит 50 получается суспензионной полимеризацией по следующей рецептуре: винилацетат — 600 кг, вода — 800 кг, перекись бензоила — 5.4 кг, этилацетат — 3.0 кг, суспендирующий реагент — 0.8 кг. В качестве последнего применяется натриевая соль сополимера стирола и малеинового ангидрида. Мономер с инициатором добавляется в реакцию частями, и полимеризация проводится при температуре около 80°. Перемешивание тщательно контролируется для получения гранул желаемых размеров. В качестве инициатора в производстве применяется также смесь перекиси водорода и перекиси диацетила с небольшим количеством поливинилового спирта. Схема процесса суспензионной полимеризации (J. G. Farbenind) изображена на рис. 40. (FJAT 1102).

### Техническая полимеризация в эмульсии

Техническая эмульсионная полимеризация винилацетата проводится в больших реакторах (эмалированных, алюминиевых или из кислотостойкой стали), снабженных мешалками и обратными холодильником. Эмуль-

гирование и полимеризацию можно осуществлять как в одном аппарате, так и в двух отдельных аппаратах. Так, поливинилацетатная эмульсия (винилит D) была получена по следующей рецептуре (FJAT 1102, РВ 52874): винилацетат — 1050 кг, вода — 1050 кг, поливиниловый спирт (в растворе) — 52 кг, муравьиная кислота — 1.2—2.5 кг, перекись водорода (40%) — 3.0—3.5 кг. Полимеризация велась при температуре 80°. Мономер добавлялся частями во время полимеризации. Полученная таким

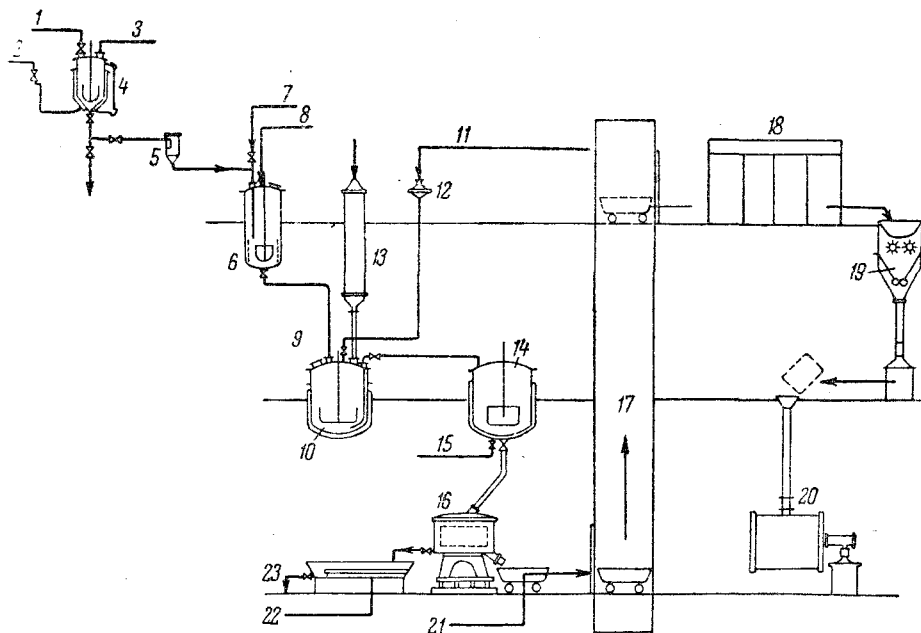


Рис. 40. Схема процесса суспензионной полимеризации винилацетата.

1 — винилацетат; 2 — вода; 3 — инициатор; 4 — раствор инициатора; 5, 12 — фильтр; 6 — бак для смешения; 7 — винилацетат; 8 — насос  $N_2$ ; 9 — дистиллированная вода; 10 — сосуд для полимеризации; 11 — азот-давление; 13 — обратный холодильник; 14 — сосуд для охлаждения; 15 — вода или раствор соли; 16 — промывка холодной водой; 17 — подъемник; 18 — сушилка; 19 — дробилка; 20 — смеситель; 21 — центрифуга; 22 — осадительный бассейн; 23 — сток.

образом эмульсия не является истинным латексом и содержит частички размером 0.5—2.0  $\mu$ .

Описываются подобные же рецептуры (РВ 78741), в которых применяется поливиниловый спирт средней вязкости, полностью гидролизованный, например:

|  |                   |
|--|-------------------|
| 5%-й раствор поливинилового спирта . . . . . | 2310 ф. (1047 кг) |
| Муравьиная кислота . . . . .                 | 2.3 » (1.04 кг)   |
| Перекись водорода (40%-я) . . . . .          | 7.3 » (3.3 кг)    |
| Винилацетат — начальная загрузка . . . . .   | 330 » (150 кг)    |
| Общее количество винилацетата . . . . .      | 2310 » (1047 кг)  |

Полимеризация (в эмалированном котле под обратным холодильником, при непрерывном перемешивании) начинается при 70° и по достижении температуры 72° постепенно вводится остальное количество винилацетата. Через 2 часа реакция заканчивается при температуре 92°. Следует отметить, что добавление поливинилацетата в реакционный котел частями и нагревание выше температуры кипения винилацетата обычно приводят

к получению сильно разветвленного и частично сшитого полимера. МВЛит D V готовится в присутствии персульфатов с добавкой небольшого количества винилсульфоната и диспергирующего агента (FJA 1102, PB 70249).

Непрерывная эмульсионная полимеризация может быть осуществлена путем циркуляции реакционной смеси с постоянным отбором образующегося полимера и добавкой мономера или же пропусканием эмульсии через узкие обогреваемые змеевики, рассчитанные таким образом, чтобы из них выходил уже готовый полимеризованный продукт. Система труб может быть разделена на секции с различным температурным режимом. Реакция может быть проведена также в высоких колонках при непрерывной подаче свежей эмульсии сверху и отводе полимеризованного продукта снизу.

Скорость перемешивания эмульсии в производственных условиях играет большую роль. С одной стороны, полимеризация идет лучше при возможном менее энергичном перемешивании, с другой стороны, необходимо путем перемешивания поддерживать постоянную температуру и предупреждать образование комков в реакционной массе. Эмпирический компромисс между этими двумя требованиями должен быть выяснен опытным путем. Часто такой компромисс лучше всего вырабатывается непосредственно на заводских установках, так как данные, полученные на полужаводской установке и в лаборатории, не легко экстраполировать на производственные условия.

Контроль вязкости в эмульсионной полимеризации играет весьма важную роль. Для получения желательной степени вязкости бывает достаточно простого добавления защитного коллоида к эмульсионной системе до полимеризации. В большинстве случаев вязкость образующейся эмульсии зависит только от молекулярного веса защитного коллоида. Например, при получении 35%-й эмульсии поливинилацетата при одной и той же рецептуре можно получить продукты различной вязкости. Так одна эмульсия имеет вязкость 600 сп, а другая 10000 сп. В первой эмульсии в качестве защитного коллоида применялся поливиниловый спирт низкого молекулярного веса, а в другой тоже поливиниловый спирт, но высокого молекулярного веса.

Важной проблемой контроля вязкости в эмульсионной системе на производстве является наличие пика вязкости. Пик вязкости часто появляется при процессе полимеризации, когда мономер превращается в полимер с наибольшей скоростью. Очевидно, это создает серьезные затруднения в теплопередаче. Усовершенствование конструкции реактора для улучшения теплопередачи — одно из средств решения этой проблемы. В некоторых случаях добавление эмульгатора незадолго до появления пика или во время его появления снижает вязкость системы. Неорганические соли и некоторые диспергаторы также содействуют снижению вязкости.

Эмульсионная полимеризация может проводиться путем простого смешивания всех ингредиентов, пуска мешалки после загрузки реактора нагревания до температуры реакции и охлаждения после достижения желательной степени конверсии и окончания реакции. Этот процесс особенно чувствителен к ингибированию воздухом, если ведется не в атмосферном инертном газе. Кроме того, скорость выделения теплоты в некоторых случаях слишком велика и температуру трудно регулировать путем пуска воды в рубашку. В некоторых случаях реакция ведется под обратным холодильником для снижения загрязнения воздухом и облегчения контроля температуры.

По другому варианту процесса, мономер прибавляется непрерывно к водной фазе полимеризации. При этой технике частицы полимера имеют меньшие размеры вследствие соблюдения надлежащего соотношения между эмульгатором и мономером в течение всего процесса полимеризации.

Можно также в начале процесса вводить 5—10% мономера, а остальное количество добавлять во время полимеризации в течение 2—4 час. Отмечается,\* что получаемая таким образом эмульсия особенно пригодна для изготовления красочных покрытий, так как имеет малый размер частиц, хорошую водостойкость и допускает введение пигмента в большем по сравнению с другими эмульсиями количестве (на 15% и больше).

Добавление мономера может производиться в инертной атмосфере или при работе с обратным холодильником.

Процесс может также вестись при постепенном добавлении эмульсии. При этой технике полимеризации в реакционный аппарат сперва загружаются вода, эмульгатор и инициатор, после чего температура поднимается до необходимой величины. Затем эмульсия, содержащая мономер, добавочную воду, эмульгатор, модификатор и другие ингредиенты, медленно добавляется в реакционный аппарат в течение полимеризационного цикла. Эта техника принципиально сходна с техникой добавления мономера и обычно приводит к получению весьма стабильной эмульсии с минимальным количеством коагулята. Обусловливается это, вероятно, тем, что мономер добавляется в эмульгированном состоянии, причем эмульсификация не зависит от перемешивания и других механических воздействий при полимеризации, как это имеет место при технике добавления мономера.\*\* Техника добавки эмульсии может быть использована и в непрерывном процессе, так как возможно добавлять эмульсию мономера к реакционной массе и непрерывно вводить продукт в реактор для окончания полимеризации (Амер. п. 2587562). Не всегда можно заранее выбрать наиболее подходящую технику полимеризации в каждом отдельном случае ввиду ряда привходящих факторов. Испытание различных методов следует сперва произвести в лаборатории. Однако на заводе, естественно, предпочитают остановиться на выборе только одной наиболее подходящей техники, принимая во внимание такие обстоятельства, как передача тепла, коагуляция, желательный молекулярный вес готового полимера и подходящая с экономической точки зрения скорость реакции.

Применение катионных эмульгаторов не рекомендуется при получении эмульсионного поливинилацетата для лакокрасочной промышленности, так как получаемый при этом латекс несовместим с обычными добавками красок. Кроме того, такие катионные эмульсии плохо смачивают поверхность (бумагу, дерево, металл), на которую наносят краску.

**Хранение эмульсий.** Эмульсии поливинилацетата обычно транспортируются в бочках из фанеры, покрытых изнутри парафином. Так как эмульсия при испарении сгущается и образует вязкую корку на стенках, то хранить эмульсии следует в прохладном (но не слишком холодном) помещении. Образовавшиеся корки нельзя вновь превратить в дисперсию путем обработки водой, и поэтому они являются отбросами. При длительном хранении эмульсии рекомендуется покрыть ее поверхность слоем воды в несколько сантиметров и по временам возобновлять этот слой. При снижении температуры ниже 0° возможно замерзание воды

\* Luckman, Howell, Paint. Oil a. Chem. Rev., 118, № 25, 12 (1955); West. Paint. Rev., 42, A15 (1956).

\*\* Naidus, Ind. Eng. Chem., 45, 712 (1946).

в бочках. В небольших бочках вода замерзает быстрее, чем в крупных приемниках. Эмульсии при замерзании претерпевают изменения в зависимости от их состава. Некоторые из них после замерзания содержимого в бочке становятся совершенно непригодными к применению (тонко дисперсные и низковязкие). Грубые дисперсии с высокой вязкостью после замерзания еще способны к переработке. После оттаивания замерзшей воды и тщательного перемешивания эти эмульсии становятся пригодными для использования. Но так как на оттаивание требуется продолжительное время, то рекомендуется не допускать замерзания дисперсии.

Высоковязкие дисперсии мовилита при их применении подвергаются разбавлению водой. Для этой цели обычно применяется дистиллированная или очищенная (например, ионообменниками) вода. Дисперсия разбавляется путем приливания к ней воды при перемешивании, чтобы вода возможно быстрее распределялась в дисперсии. Нельзя добавлять дисперсию в воду, так как в этом случае очень трудно получить гомогенно разбавленную дисперсию. Железные сосуды для приготовления дисперсии малопригодны вследствие образования ржавчины. Применяются резервуары и бочки из нержавеющей стали, а также эмалированные и футерованные каучуком.

### СТРОЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

Поливинилацетат при комнатной температуре представляет собой стекловидный материал. При температуре  $80^\circ$  он становится мягким и приобретает эластические свойства. При растяжении поливинилацетат не обнаруживает признаков кристалличности. На рентгенограмме нерастянутого

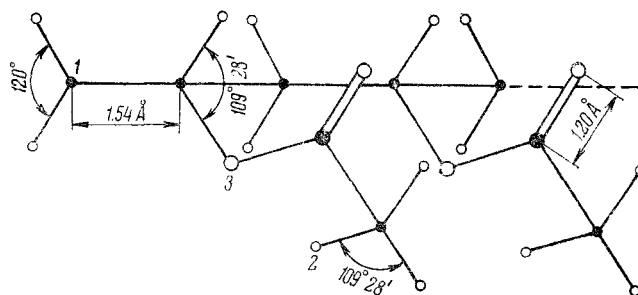


Рис. 41. Схема строения молекулы поливинилацетата.

1 — атомы углерода; 2 — атомы водорода; 3 — атомы кислорода.

поливинилацетата видны сильно диффузные кольца, характерные для некристаллических веществ. При растяжении одно из колец становится слегка интенсивнее на экваторе, что показывает на некоторую молекулярную ориентацию. Период идентичности для поливинилацетата равен  $7 \text{ \AA}$ , что приблизительно отвечает средней толщине цепной молекулы полимера.\*

Пространственная структура цепи поливинилацетата представляется нерегулярной (т. е. боковые группы вдоль главной цепи расположены в нерегулярном чередовании справа и слева), хотя получаемый при гидролизе поливинилацетата поливиниловый спирт имеет регулярную структуру (см. ниже). Это обстоятельство может быть объяснено тем, что если при гид-

\* K a t z, Trans. Farad. Soc., 32, 77 (1936).



лизе отщепляется вся группа  $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$ , то в данный момент левый углеродный атом цепи имеет только один атом водорода, а другая связь является свободной. Атом водорода может перейти из одного пространственного положения в другое под действием некоторого локального возбуждения, например, группа  $\text{OH}$ , принадлежащая соседнему углеродному атому цепи, может взаимодействовать с водородом. Таким образом, из нерегулярно построенного поливинилацетата может образоваться регулярно построенный поливиниловый спирт.\*

Схема строения поливинилацетата дана на рис. 41.

### ПЛОТНОСТЬ УПАКОВКИ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

Как известно, при полимеризации мономеров происходит уменьшение объема — контракция, определяемая характером, расположением и числом боковых групп, влияющих на гибкость цепи. Клименков, Каргин и Китайгородский\*\* определили контракцию и коэффициент упаковки для ряда полимеров. Контракция — разность молярных объемов мономерных и полимерных форм  $\Delta V = V_\mu - V_\pi$ .

Коэффициент упаковки мономера  $K_\mu = \frac{V}{V_{1\mu}}$  — отношение собственного объема молекулы  $V$  к объему мономерной молекулы  $V_{1\mu}$ , полученному на основании опытных значений плотностей. Собственный объем мономера определялся как сумма объемов атомов, составляющих молекулу, из рентгеноструктурных данных о межатомных расстояниях и атомных радиусах. Коэффициент упаковки для полимера  $K_\pi = \frac{V-x}{V_{1\pi}}$ , где  $x$  — потеря объема вследствие среза объемов молекулы при возникновении химической связи между полимеризующимися молекулами. Коэффициенты упаковки  $K_\mu$  и  $K_\pi$  можно рассматривать как степень заполнения пространства веществом мономерной молекулы или полимерного звена. Для винилацетата соответствующие данные сведены в табл. 73.

Таблица 73

Контракция и коэффициент упаковки поливинилацетата

| Наименование мономера | Плотность $d_4^{20}$ |         | Молярный объем $V = \frac{M}{d}$ , см <sup>3</sup> /моль |                 | Контракция $(V_\mu - V_\pi) = \Delta V$ , см <sup>3</sup> /моль | Упаковка (коэффициент упаковки $K \times 10^2$ ) |                 |                 |
|-----------------------|----------------------|---------|--|-----------------|---|--|-----------------|-----------------|
|                       | мономер              | полимер | мономер $V_\mu$  | полимер $V_\pi$ |   | $(K_\pi - K_\mu) \times 10^2$                    | мономер $K_\mu$ | полимер $K_\pi$ |
| Винилацетат . . . . . | 0.9817               | 1.191   | 92.5   | 72.2            | 20.3  | 8  | 55              | 63              |

У различных полимерных соединений контракция изменяется в широком диапазоне. Так, наибольшая контракция наблюдается у этилена, у которого изменение объема при полимеризации достигает 88.8 см<sup>3</sup>/моль. Наименьшая контракция наблюдается у винилкарба-

\* К. Б у н н. Химия больших молекул, сб. 2. Изд. ИЛ, М., стр. 180 (1948).

\*\* В. Клименков, В. Каргин, А. Китайгородский. Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, М., стр. 231 (1952).

зола — 12.8 см<sup>3</sup>/моль. Таким образом, винилацетат, для которого контракция равна 20.3 см<sup>3</sup>/моль, находится ближе к минимальному значению. Плотность упаковки определяется преимущественно степенью гибкости цепей полимера. В другом сообщении те же авторы\* вводят понятие о «специфической контракции»  $\Delta V_K$ , значение которой определяется изменением плотности упаковки за счет образования цепных молекул, обладающих той или иной степенью гибкости. Контракция  $\Delta V$  складывается из двух величин:  $\Delta V_x$  и  $\Delta V_T$ , связанной с образованием при полимеризации новых химических связей и сближением мономерных молекул на расстояния, соответствующие этим связям. Величины  $\Delta V_K$  и  $\Delta V_T$  рассчитываются из опытных значений плотностей соответствующих мономерных и полимерных соединений и величин  $V_\mu$  и  $V_\pi$ . Величина удельной специфической контракции  $\frac{\Delta V_K}{V_\pi}$  является характеристикой, непосредственно связанной с природой полимера и в первую очередь с гибкостью его цепных молекул. Эта величина составляет для винилацетата 0.145 (для этилена аморфного 2.09, кристаллического 3.40, тетрафторэтилена 0.547, метилметакрилата 0.143, стирола 0.084, винилкарбазола 0.031, винилпирана 0.012). Отношение  $\frac{\Delta V_K}{\Delta V_T}$  меняется от величины  $\sim 2$  для полимеров с гибкими цепями (тетрафторэтилен) до весьма малых величин для полимеров с жесткими цепями (0.28 для винилпирана). У полимеров с жесткими цепями величина контракции на 80% вызывается возникновением химических связей между мономерными молекулами при полимеризации. На основании полученных результатов авторы приходят к выводу, что плотность упаковки определяется главным образом гибкостью или жесткостью цепей, а не межмолекулярным взаимодействием полимерных молекул. Полимеры с полярными группами обладают относительно малой величиной  $\frac{\Delta V_K}{V_\pi}$ . Симметричность расположения боковых групп, особенно однородных, способствует более плотной упаковке (обуславливает сравнительно большую величину  $\frac{\Delta V_K}{V_\pi}$ ). Наиболее плотная упаковка имеет место у кристаллических полимеров.

#### ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

Поливинилацетат отличается исключительной светостойкостью и практически не стареет под действием света. Под действием нагревания винилацетат по достижении определенной температуры (свыше 150—190°) начинает разлагаться. Однако при этом не происходит его деполимеризация (как например при нагревании полиметилметакрилата, полистирола и некоторых других полимеров).

При термическом разложении поливинилацетата при температуре 253—420°\*\* были получены следующие продукты:

|                 |       |                    |
|-----------------|-------|--------------------|
| Фракция до 111° | 13%   | } Уксусная кислота |
| » 111—117°      | 42.4% |                    |
| » 117—118°      | 9.8%  |                    |
| » 80—176°/15 мм | 7.5%  |                    |

\* В. Клименков, В. Каргин, А. Китайгородский, ЖФХ, 27, 1217 (1953).

\*\* Hopff, Kunstst., 42, 425 (1952).

Остаток после отгонки:

|                                  |       |
|----------------------------------|-------|
| Краснокоричневая смола . . . . . | 5.6%  |
| Пек . . . . .                    | 11.7% |
| Потери . . . . .                 | 10%   |
| Итого . . . . .                  | 100%  |

Таким образом, характерной особенностью термического разложения поливинилацетата является отщепление уксусной кислоты и образование нелетучего углеводородного остатка.

Кинетика термической деструкции поливинилацетата исследовалась при температуре 224—264° в вакууме \* по изменению давления в системе. Поливинилацетат получался полимеризацией мономера под действием перекиси бензоила при 54° до степени конверсии 15%. Скорость отщепления уксусной кислоты проходит в процессе реакции через максимум. Для низкомолекулярных образцов скорость отщепления линейно возрастает с увеличением величины, обратной молекулярному весу полимера. Разложение высокомолекулярных полимеров идет с большей скоростью, чем следует из этого отношения, что связывается автором с большей разветвленностью высокополимерных образцов. Автор пришел к выводу, что отщепление уксусной кислоты является цепной реакцией. Иницирование реакции происходит на конце полимерной цепи в результате отщепления уксусной кислоты от концевого звена цепи. Рост цепи представляет собой последовательное отщепление молекул уксусной кислоты от цепи полимера. Константа скорости иницирования (для температуры 224°) равна  $2.301 \times 10^{-6}$  сек.<sup>-1</sup> и роста цепи 0.376 сек.<sup>-1</sup>. Энергия активации соответствующих реакций равна  $33.2 \pm 0.2$  и  $20.4 \pm 0.2$  ккал./моль.

Установлено \*\* соотношение между скоростью термического распада (a) поливинилацетата при температуре выше 260° и степенью полимеризации  $P$ , вычисленной из относительной вязкости в ацетоновых растворах. Для полимеров, полученных в растворе бензола, толуола, ксилола, метилового и этилового спирта, найдено уравнение  $a = A - BP$ , а для полимеров, полученных в растворе метилацетата, этилацетата и амилацетата,  $a = A + BP - CP^2$ , где  $A, B, C$  — постоянные.

При механической обработке поливинилацетата или при его обработке в растворах, однако, может быть достигнута деполимеризация за счет разрыва С—С связей, без химических изменений цепи (если только соответствующая обработка не слишком интенсивна и не слишком продолжительна).

Таблица 74

Зависимость вязкости от времени

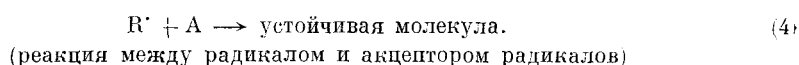
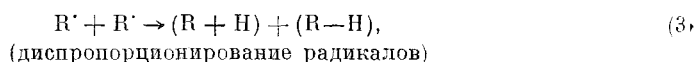
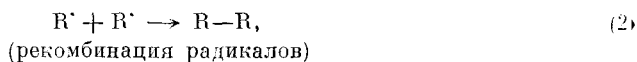
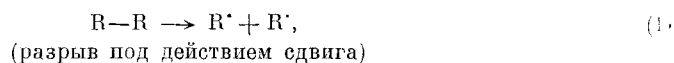
| Время вальцевания      | Вязкость, сп | Время вальцевания | Вязкость, сп |
|------------------------|--------------|-------------------|--------------|
| Невальцованный полимер | 60.5         | 2 часа . . . . .  | 44.3         |
| 30 мин. . . . .        | 50.4         | 4 часа . . . . .  | 36.3         |
| 1 час. . . . .         | 47.6         | 6 часов . . . . . | 34.4         |

\* Grassie, Trans. Farad. Soc., 48, 379 (1952); 49, 835 (1953).

\*\* Zurutа, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 57, 408 (1954).

Деполимеризация при вальцевании\* осуществлялась при обработке поливинилацетата (с вязкостью в 60 сп) на дифференциальных вальцах при 135°. Время от времени брались пробы для определения вязкости (табл. 74).

Механизм деструкции поливинилацетата при обработке на вальцах при температуре выше температуры стеклования, но ниже температуры, при которой происходит термическая деструкция, может быть представлен следующей схемой:



При механической деструкции поливинилацетата реакция (3) и, возможно, реакция (4) (со случайными примесями) преобладают над реакцией (2).\*\*

Деполимеризация поливинилацетатов в горячей уксусной кислоте (Blaikie, Crozier) проводилась в 2%-м растворе в запаянной трубке при температуре 160°. Через определенные промежутки времени трубка вскрывалась и определялась вязкость полимера (табл. 75).

Таблица 75

Вязкость полимера в зависимости от времени и температуры

| Вязкость полимера, *** сп | Без нагрева | При 160° |          |          |          |
|---------------------------|-------------|----------|----------|----------|----------|
|                           |             | 24 часа  | 1 неделя | 2 недели | 4 недели |
| 4                         | 2.0         | 1.8      | 1.8      | 1.8      | 1.8      |
| 30                        | 5.4         | 2.4      | 2.3      | 2.8      | 3.4      |
| 300                       | 20.7        | 3.4      | 3.1      | 3.7      | 3.7      |

Таким образом, через 24 часа при обработке поливинилацетата в указанных условиях снижение вязкости заканчивается. Полимер содержит ~ 99% винилацетата. В опытах с эвакуированными трубками снижение вязкости было несколько меньшим.

В другой работе\*\*\*\* деструкция поливинилацетата в уксусной кислоте проводилась в присутствии небольшого количества серной кислоты. Снижение вязкости поливинилацетата происходит при этом без омыления ацетатных групп.

Нерастворимый поливинилацетат при такой обработке делается растворимым.

\* Blaikie, Crozier, Ind. Eng. Chem., 28, 1155 (1936).

\*\* Angier, Ceresa, Watson, Chem. a. Ind., № 20, 593 (1958).

\*\*\* Стандартный раствор в бензоле.

\*\*\*\* Matsumoto, Chem. High Polymers (Japan), 8, 391 (1951).

деструкция виниловых полимеров, как известно, инициируется радиками, образующимися при термическом разложении органических перекисей. Исследование различных полимеров \* проводилось при концентрации 1 г/100 мл. Применялось большое количество перекиси бензоила (по отношению к количеству полимера). При обработке поливинилацетата в бензоле при температуре 75° не удалось обнаружить деградации даже после 24-часового нагревания. Таким же стойким оказался полихлорвинил (наряду с полиметилметакрилатом, хлоракрилатом, полистиролом подвергавшимся заметной деградации).

Ультразвуковые волны (500 кГц) оказывают на поливинилацетат незначительное деполимеризующее действие. \*\* Концентрация растворов поливинилацетата, подвергнутых воздействию ультразвуковых волн, понижается согласно уравнению

$$\frac{d\eta}{dt} = -K(\eta - \eta_{\infty})^n,$$

где  $\eta$  — относительная вязкость;  $t$  — время облучения, мин.;  $\eta_{\infty}$  — изменение относительной вязкости, экстраполированное на бесконечное время;  $K$  и  $n$  — константы.

Природа растворителя оказывает влияние на степень деполимеризации. При добавлении в систему плохих растворителей поливинилацетата деполимеризация уменьшается, по-видимому, вследствие большей степени свертывания молекулярных цепей в плохих растворителях. \*\*\*

### ХЛОРИРОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

Хлорирование высокомолекулярных соединений представляет интерес во многих отношениях. Реакция хлорирования может протекать различным образом. Во-первых, степень полимеризации может оставаться неизменной и значение  $K_m$  в формуле Штаудингера меняется незначительно (например, при хлорировании полихлорвинила и полистирола). Во-вторых, степень полимеризации при хлорировании остается неизменной, но длина цепей макромолекул уменьшается вследствие циклизации, что обуславливает уменьшение величины  $K_m$  (каучук, балата, гуттаперча). Наконец, хлорированию может сопутствовать разрушение цепей главной валентности. Изучение фотохлорирования поливинилацетата \*\*\*\* показало, что при этом имеет место разрушение углеродных связей цепей главной валентности и сильное уменьшение коэффициента  $K_m$ . Хлорирование поливинилацетата производилось в растворе в четыреххлористом углероде в запаянных трубках при дневном освещении, в присутствии определенного количества хлора, без катализатора (в отдельных случаях хлор разбавлялся  $\text{CO}_2$  или хлорирование велось жидким хлором без растворителей). Присоединение хлора идет сперва очень быстро, а затем медленно приближается к конечному значению, составляющему 1 атом хлора на основномоль винилацетата.

Молекулярные веса исходного полимера и продуктов его хлорирования определялись осмометрически. Для хлорирования применялись фракции

\* Tasset, Smets, J. Polymer Sci., 12, 517 (1954).

\*\* Sobue, Ishikawa, J. Soc. Text. Cell. Ind. (Japan), 5, 366, 369 (1949).

\*\*\* Sobue, Ishikawa, J. Soc. Text. Cell. Ind. (Japan), 6, 10 (1950).

\*\*\*\* Hahn, Grafmüller, Makromol. Chem., 21, 121 (1956).

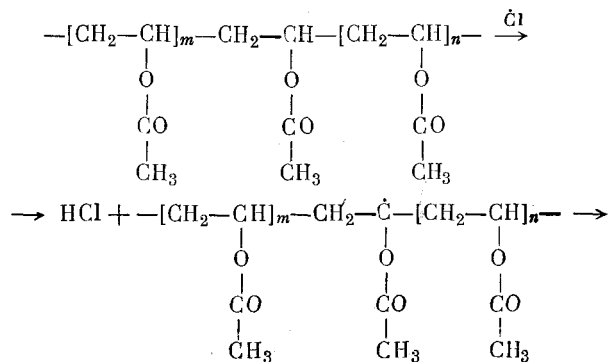
поливинилацетата, полученные из 1%-го ацетонового раствора путем осаждения петролейным эфиром. Исходный поливинилацетат получался полимеризацией в бензольном растворе (1 : 1) при 65° в присутствии 0.1 % перекиси бензоила под азотом. При прочих равных условиях расщепление валентных связей тем сильнее (при равной степени хлорирования), чем разбавленнее хлорный раствор. Поэтому авторы производили хлорирование поливинилацетата при двух концентрациях хлора и полимера в четыреххлористом углероде: а) 15 % хлора и 5 % полимера; б) 3.3 % хлора и 1 % полимера. Данные хлорирования приведены в табл. 76.

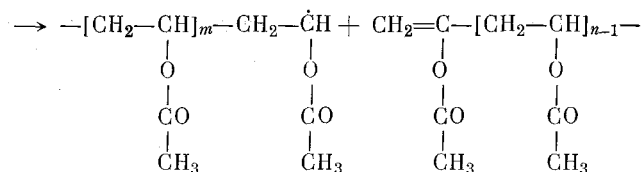
Таблица 76

## Хлорирование поливинилацетата

| Образец         | Метод | Cl, % | Число атомов Cl/мол. | Основной молекулярный вес | $\bar{M}_{осм.}$ | $\bar{P}$ | $\eta$ , 20°, ацетон | $K_m \times 10^5$ | Падение $\bar{P}$ , % |
|-----------------|-------|-------|----------------------|---------------------------|------------------|-----------|----------------------|-------------------|-----------------------|
| Поливинилацетат | —     | —     | —                    | 86                        | 323000           | 3760      | 0.134                | 3.6               | —                     |
| C <sub>1</sub>  | а     | 5.0   | 0.13                 | 90.5                      | 246000           | 2720      | 0.125                | 4.6               | 27.7                  |
| C <sub>2</sub>  | а     | 6.1   | 0.15                 | 91.5                      | 246000           | 2620      | 0.129                | 4.8               | 28.4                  |
| C <sub>3</sub>  | а     | 6.6   | 0.16                 | 92.0                      | 273000           | 2730      | 0.131                | 4.8               | 27.4                  |
| C <sub>4</sub>  | а     | 9.3   | 0.25                 | 94.5                      | 246000           | 2600      | 0.117                | 4.5               | 30.8                  |
| C <sub>5</sub>  | а     | 18.3  | 0.54                 | 104.6                     | 129000           | 1240      | 0.091                | 6.5               | 67.0                  |
| C <sub>6</sub>  | а     | 21.6  | 0.65                 | 108.5                     | 117000           | 1080      | 0.062                | 5.7               | 71.3                  |
| C <sub>7</sub>  | а     | 22.3  | 0.69                 | 109.5                     | 102500           | 935       | 0.060                | 6.4               | 75.1                  |
| C <sub>8</sub>  | а     | 31.2  | 1.10                 | 123.7                     | 112000           | 905       | 0.045                | 5.0               | 75.9                  |
| C <sub>9</sub>  | а     | 30.3  | 1.05                 | 122.0                     | 88000            | 720       | 0.034                | 4.7               | 80.8                  |
| C <sub>10</sub> | а     | 30.5  | 1.06                 | 122.4                     | 57200            | 465       | 0.028                | 6.0               | 87.6                  |
| C <sub>11</sub> | а     | 29.5  | 1.0                  | 120.8                     | 55300            | 460       | 0.027                | 5.9               | 87.8                  |
| C <sub>12</sub> | б     | 59.8  | 3.48                 | 203.0                     | 107000           | 520       | 0.019                | 3.7               | 86.2                  |
| C <sub>13</sub> | б     | 63.1  | 3.97                 | 223.0                     | —                | —         | 0.031                | —                 | —                     |
| C <sub>14</sub> | б     | 63.6  | 4.06                 | 226.0                     | —                | —         | 0.031                | —                 | —                     |

Как показывают данные таблицы, при хлорировании поливинилацетата в различных условиях всегда имеет место разрушение цепей главной валентности. Реакции циклизации при этом не играют роли, так как значения  $K_m$  для хлорированных продуктов очень мало изменяются по сравнению с этими значениями для исходных продуктов. На основании изучения процесса омыления хлорированного продукта авторы приходят к выводу, что поливинилацетат хлорируется в главной цепи и что при омылении происходит отщепление HCl от главной цепи. Процесс взаимодействия поливинилацетата с хлором выражается следующими реакциями:





Таким образом, предполагается, что при хлорировании те радикалы, которые образуются при реакции с хлором после окончания нормального хлорирования, могут в небольшой степени войти в реакцию диспропорционирования, что ведет к разрушению углеродных цепей. При этом конце одного из отрезков цепи возникает двойная связь, а другой отрезок снова представляет собой радикал. Оба реактивных конца отрезков могут дальше реагировать с хлором.

### ДЕЙТЕРИРОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

При дейтерировании пленок поливинилацетата путем выдерживания в парах тяжелой воды с последующим высушиванием,\* по-видимому, часть атомов Н в гидроксилах обменивается на дейтерий; кроме того, поливинилацетат в целом набухает в тяжелой воде, вследствие чего жесткость упаковки протонов нарушается.

### АНАЛИЗ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА\*\*

Для качественной характеристики чистого поливинилацетата применяются:

а) Проба на термопластичность. 2 г полимера при нагревании в пробирке на масляной бане при температуре 120° не теряют растворимости в органических растворителях.

б) Проба на деполимеризацию. При нагревании пробирки с полимером на огне горелки Бунзена происходит разложение с образованием летучего остатка и отгонкой паров, имеющих запах уксусной кислоты и показывающих кислую реакцию.

в) Омыление. При омылении спиртовым раствором КОН выпадает осадок поливинилового спирта, растворяющегося в воде.

г) Цветная реакция. Со смесью уксусного ангидрида и серной кислоты поливинилацетат дает зелено-голубую окраску. Появление окраски (реакция Шторха—Моравского) наблюдается только у низковязкого поливинилацетата.\*\*\* Перед добавлением серной кислоты раствор поливинилацетата в уксусном ангидриде рекомендуется отфильтровывать.

д) Освещение ультрафиолетовым светом. Поливинилацетат флуоресцирует голубым блестящим цветом.

При количественном анализе поливинилацетата определяются следующие показатели:

а) Содержание летучих (определяется в твердом поливинилацетате). От 5 до 7 г поливинилацетата, измельченного в ступке в кусочки не более 0.5 мм при низкой температуре, нагреваются в течение 4 час. до 105—110° или до 60° в течение 16 час. Наблюдаемая при этом потеря веса относится к 1 г полимера.

\* Joshida и др., Bull. Chem. Soc. Japan., 30, № 2, 197 (1957).

\*\* H. Gibello. Les Vinyliques d'aujourd'hui. Dunod, Paris, стр. 448 (1953).

\*\*\* Kolomb, Lack u. Farben Chem., 3, 89 (1949).

б) Коэффициент омыления. Для определения применяется полимер, высушенный при 60°. 1 г полимера растворяется в 22 мл спирта (95° в колбе под обратным холодильником при нагревании на водяной бане). Затем в колбу добавляется 25 мл нормального раствора едкого натра в 50%-м спирте и 25 мл дистиллированной воды. Смесь кипятится в течение по меньшей мере 15 мин., после чего избыток щелочи оттитровывается полунормальным раствором кислоты в присутствии фенолфталеина. Если  $N_1$  — количество полунормальной кислоты, пошедшей на титрование щелочи (в мл), и  $N$  — количество полунормальной кислоты, пошедшей на обратное титрование (в мл), то коэффициент омыления  $S = (N_1 - N) \times 28$ .

Растворимость. Для определения растворимости применяется поливинилацетат, высушенный при 60°. Растворение происходит в закрытой колбе с мешалкой, в которую помещены 5 г винилацетата (в виде небольших кусочков) и 95 г сухого толуола. Наблюдают, имеет ли место полное растворение или остается нерастворимый остаток, который определяется путем фильтрования через фильтр, предварительно промытый толуолом, высушенный и взвешенный. Остаток промывается на фильтр толуолом до тех пор, пока проба (испарение на стекле капли промывного толуола) не укажет на прекращение извлечения из остатка растворимых частей. Кроме определения растворимости поливинилацетата в толуоле, являющемся хорошим растворителем, целесообразно характеризовать также и растворимость в плохом растворителе, например антраценовом масле. Для такого определения 225 г растворителя помещают в колбу емкостью 250 мл с двумя тубусами, снабженную мешалкой и обратным холодильником, пускают мешалку в ход ( $\sim 500$  об./мин.) и постепенно добавляют 25 г поливинилацетата в виде мелких кусков. Затем закрывают колбу и нагревают на водяной бане при 100° в течение 6 час., после чего охлаждают колбу и наблюдают, получился ли однородный раствор в горячем и холодном состоянии.

Вязкость. Вязкость поливинилацетата имеет очень большое значение для его технической характеристики. Для определения вязкости применяются различные вискозиметры и используются различные растворители. Например, определяют в вискозиметре Боме при 56° вязкости 2%-го раствора в сухом толуоле, высушенного при 60° поливинилацетата. Наиболее распространенной характеристикой вязкости является определение в вискозиметре Оствальда вязкости молярного раствора поливинилацетата в бензоле (86 г поливинилацетата в 1 л) и выражение этой вязкости в сантипуазах. Для некоторых технических сортов поливинилацетата вязкость определяется в шариковом вискозиметре Геркулес-Паудер и измеряется в секундах для стандартного раствора поливинилацетата, а также в вискозиметрах Кохиуса и Гешлера.

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОЧИХ СЛОЖНЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Общие закономерности полимеризации винилацетата распространяются и на другие сложные виниловые эфиры. Методы полимеризации, применяемые при получении поливинилацетата, также могут быть использованы и при полимеризации других виниловых эфиров. Однако полимеризация этих эфиров изучена значительно слабее, чем полимеризация винилацетата.



**Полимеризация винилформиата.** Винилформиат легко полимеризуется под влиянием облучения и под воздействием перекисных инициаторов полимеризации. Ушаков, Ростовский и Арбузова \* нашли, что полученный ими по парафазному методу винилформиат с температурой кипения  $46-46.5^\circ$  и  $d_{20}^{20}=0.9592$  при нагревании с перекисью бензоила, а также при долгом стоянии переходит в твердый стекловидный полимер, который растворяется в ацетоне и хлороформе, но в отличие от поливинилацетата не растворяется в спирте, бензоле, этилацетате и четыреххлористом углероде. Указывается (Амер. п. 2160372; Брит. п. 478680; Герм. п. 677157), что поливинилформиаты более стойки к нефтепродуктам, чем поливинилацетаты. По одному из патентов, винилформиат обрабатывается для осуществления полимеризации с перекисью бензоила под обратным холодильником в течение 20 час. Низкомолекулярный поливинилформиат обладает меньшей хладотекучестью, чем низкомолекулярный поливинилацетат. Для получения полимеров высокой вязкости винилформиат должен быть свободным от кислот и иметь  $n_D^{20}=1.4757$  (РВ 32963, РВ 28553). Предлагается также вести полимеризацию винилформиата путем облучения световыми лучами мономера в парообразном состоянии (Герм. п. 703075; Амер. п. 2278783).

По Амер. п. 2610359, полимеризация винилформиата осуществляется следующим образом: 550 г винилформиата, 82.5 г изобутилового спирта и 1.252 г динитрила азоизомасляной кислоты нагреваются в токе азота при температуре  $47-49^\circ$ . После 2.5 час. нагревания полимеризация останавливается добавкой небольшого количества *m*-динитробензола. Затем к реакционной массе добавляется диоксан, избыток не вошедшего в реакцию винилформиата удаляется путем отгонки, и полимер осаждается из раствора бензолом. Получается 175 г поливинилформиата с молекулярным весом 92000.

Исследование полимеризации винилформиата было произведено Ваншейдтом и Челпановой.\*\*

Ввиду отсутствия данных о величине  $K$  и  $a$  для поливинилформиатов (в формуле Вагнера  $[\eta]=KM^a$ ) авторы характеризовали полученные ими полимеры величиной характеристической вязкости  $[\eta]$ . Для получения сходящихся результатов винилформиат был подвергнут тщательной ректификации с отбором фракций, кипевших в пределах  $0.1-0.2^\circ$ . При таком отборе фракций необходимо учитывать величину атмосферного давления (табл. 77).

Примеси ацетальдегида, так же как и при полимеризации винилацетата, оказывают влияние на вязкость получаемого полимера. Это влияние было охарактеризовано путем полимеризации винилформиата при  $55^\circ$  в присутствии 0.1% перекиси бензоила, 25% ацетона и различного количества ацетальдегида. Полученные данные приведены в табл. 78.

Таблица 77

Температура кипения винилформиата в зависимости от давления

| Давление, мм рт. ст. | Температура кипения винилформиата, $^\circ\text{C}$ |
|----------------------|---|
| 749                  | 45.4—45.6   |
| 758                  | 45.6—45.8   |
| 767                  | 45.8—46.0   |
| 773                  | 46.0—46.2   |

\* С. Ушаков, Е. Ростовский, И. Арбузова., ЖПХ, 20, 1013 (1947).

\*\* А. Ваншейдт, Л. Челпанова, ЖОХ, 20, 2361 (1950).

Таблица 78

Влияние ацетальдегида на вязкость поливинилформиата

|                             |      |       |      |      |
|-----------------------------|------|-------|------|------|
| Процент ацетальдегида . . . | 0    | 0.075 | 0.5  | 1.0  |
| $[\eta]$ . . . . .          | 0.32 | 0.31  | 0.26 | 0.23 |

Аналогичное, но менее сильное влияние оказывает введение в сферу реакции растворителей: ацетона, муравьиной кислоты, хлороформа. Влияние концентрации ацетона на характеристическую вязкость поливинилформиата показано в табл. 79 (полимеризация при 55° в присутствии 0.1% перекиси бензоила).

Таблица 79

Влияние ацетона на вязкость поливинилформиата

| Количество ацетона |                                | $[\eta]$ | $\frac{1}{[\eta]}$ |
|--------------------|--------------------------------|----------|--------------------|
| в % от смеси       | в мол. на 1 мол. винилформиата |          |                    |
| 0                  | 0                              | 0.840    | 1.19               |
| 10                 | 0.137                          | 0.615    | 1.69               |
| 20                 | 0.310                          | 0.430    | 2.30               |
| 40                 | 0.830                          | 0.215    | 4.60               |

Влияние количества перекиси бензоила исследовалось путем полимеризации винилформиата в запаянных ампулах (содержащих воздух) при 55° до затвердения содержимого ампул, при изменяющемся количестве перекиси бензоила (0.04—1.6%). В отсутствие перекиси бензоила (но в присутствии воздуха) винилформиат заподимеризовался лишь через 7 суток (табл. 80).

Таблица 80

Влияние количества перекиси бензоила на полимеризацию винилформиата

| $C$ , % | $\sqrt{C}$ | Время затвердения, час. | $[\eta]$ | $\frac{1}{[\eta]}$ |
|---------|------------|-------------------------|----------|--------------------|
| 0       | 0          | 175                     | 0.45     | —                  |
| 0.04    | 0.200      | 14                      | 0.90     | 1.10               |
| 0.10    | 0.316      | 8                       | 0.70     | 1.42               |
| 0.40    | 0.630      | 5                       | 0.43     | 2.30               |
| 0.80    | 0.895      | 3                       | 0.30     | 3.30               |
| 1.00    | 1.250      | 2                       | 0.20     | 5.00               |

Между величинами  $C$  и  $\frac{1}{[\eta]}$  наблюдается почти прямолинейная зависимость (рис. 42, 43).

Опытами, проведенными с перекисью *n*-бромбензоила и монохлорацетила, было установлено вхождение остатков этих перекисей в состав полимерных молекул винилформиата, что соответствует общим представ-

лениям о механизме иницирования полимеризации органическими перекисями.

Исследование влияния воздуха на полимеризацию винилформиата путем проведения полимеризации в ампулах: а) эвакуированных с воздухом, вытесненным парами мономера, б) заполненных  $\text{CO}_2$ , в) заполненных воздухом (степень заполнения 50—75%), — показало, что период индукции наблюдается во всех случаях и по его окончании полимеризация идет с постоянной скоростью, равной 15—16% в час и 5% в час при наибольшем содержании кислорода в ампуле. Таким образом, в последнем случае кислород воздуха действовал не только как ингибитор, но и как замедлитель полимеризации. Величина периода индукции возрастала

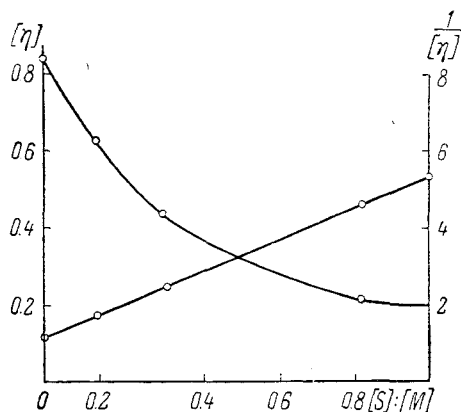


Рис. 42. Влияние содержания ацетона в реакционной смеси на вязкость поливинилформиатов.

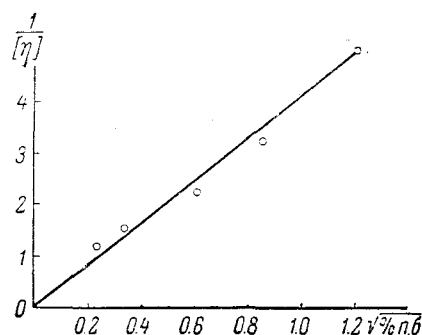


Рис. 43. Зависимость  $\frac{1}{[\eta]}$  от  $\sqrt{\% \text{ п. б.}}$  для поливинилформиата.

почти пропорционально содержанию воздуха в ампулах по отношению к объему мономера. Причиной задержки полимеризации винилформиата в присутствии воздуха, по мнению авторов, являлось взаимодействие мономера с кислородом воздуха. Специальными опытами было выяснено, что мономер поглощает кислород со скоростью 0.025 мл в час на 1 г мономера и что скорость полимеризации винилформиата достигает нормальной величины лишь после поглощения всего кислорода, содержащегося в ампуле.

Авторами было сделано интересное наблюдение об образовании при полимеризации в отсутствие воздуха в ампулах чистого свежеперегнанного винилформиата белых прозрачных включений в виде мелких зерен. Эти зерна начинают расти и увеличиваться в количестве, и через несколько десятков минут значительная часть стекловидного полимера переходит в зернистый, причем этот переход сопровождается сильным разогреванием. В растворе ацетона в присутствии воздуха и при применении недостаточно чистого винилформиата образования зернистого полимера не наблюдается. Зернистый полимер не растворяется в обычных растворителях для поливинилформиата и может быть отделен от стекловидного полимера путем экстракции последнего ацетоном. Рентгенографическое исследование зернистого полимера показало аморфность его структуры (так же как и для стекловидного). Нерастворимость зернистого полимера указывает на трехмерность его структуры. Авторы объясняют появление нераство-

римого полимера переносом цепей от растущего полимера к неактивным «мертвым» макромолекулам, а также взаимодействием радикалов, образующихся из перекиси бензоила и мономера с полимером, в которых возникают активные центры, ведущие к образованию трехмерного полимера. Этому процессу препятствуют агенты переноса цепи (растворители), а также наличие кислорода, являющегося ингибитором полимеризации винилформиата (т. е. веществом, уничтожающим образовавшиеся активные центры). Винилформиат в сравнимых условиях (полимеризация в массе в запаянных трубках под азотом в присутствии 0.053% мол. перекиси бензоила при температуре 80° \*) полимеризуется быстрее, чем винилацетат. Так, через 20 мин. при 80° и 0.035 мол.% перекиси бензоила процент полимеризации для винилформиата составлял 50, а для винилацетата 30.

Полимеризация винилацетата в присутствии воды не находит применения вследствие легкой гидролизуемости как мономера, так и полимера.

**Полимеризация винилхлорацетата.** Поливинилхлорацетат был одним из первых промышленных продуктов среди полимеров сложных виниловых эфиров. Полимеризация винилхлорацетата может осуществляться в массе, в растворе, а также в водных дисперсиях. По одному примеру (Амер. п. 1241738), 1 кг винилхлорацетата нагревается при 80—100° до получения сиропа. Этот сироп отливается в формы для дальнейшей полимеризации в изделия, отличающиеся твердостью и малой горючестью. Блочная полимеризация может осуществляться при кипении под обратным холодильником с перекисью бензоила в качестве инициатора и диоксаном в качестве регулятора (Амер. п. 2109981). Блочные полимеры обычно бесцветны и частично нерастворимы. Винилхлорацетат может полимеризоваться в водной дисперсии в присутствии перекиси водорода и поливинилового спирта, образуя стойкую дисперсию полимера (Амер. п. 2227163). Более предпочтительно вести полимеризацию в водном растворе электролитов, так как винилхлорацетат склонен к омылению водой (Герм. п. 664351). Омыления можно избежать при проведении реакции в растворе нейтрального электролита. К таким электролитам относятся соли сильных неорганических оснований и сильных кислот, например NaCl, NH<sub>4</sub>Cl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и др. Например, в 200 г 25%-го раствора NaCl при перемешивании и нагревании до 90° вливают 50 г винилхлорацетата содержащего 0.25 г перекиси бензоила и 2 г эпихлоргидрина. Полимеризация идет равномерно и спокойно без омыления мономера и окрашивания полимера. По окончании приливания мономера полимеризация ведет при 90° 1 час, после чего раствор электролита сливают, полимеризат промывают и высушивают под вакуумом. Получается бесцветная смола с почти количественным выходом.

Полимеризация винилхлорацетата изучалась в блоке и в растворах \*\* при температуре 50—70°. Блочная полимеризация осуществлялась в пробирках. Перегнанный мономер продувался в пробирку чистым азотом, и плотно закупоренные пробирки (3 мл мономера и 1 мг перекиси бензоила) помещались в баню при постоянной температуре ( $\pm 0.3^\circ$ ). По окончании полимеризации пробирки охлаждались в твердой углекислоте и разбивались. Для полимеризации в растворе сухой свежеперегнанный растворитель помещался в трехгорлую колбу, продувался азотом и затем добавлялись мономер и инициатор. Колбу

\* Е. Ростовский, С. Ушаков, А. Барина. Изв. АН СССР ОХН, № 1, 59 (1958).

\*\* Wiley, Brauer, J. Polymer Sci., 3, 708 (1948).

нагревалась на бане. По окончании полимеризации не вошедшие в реакцию мономер и растворитель удалялись перегонкой с паром.

Влияние температуры и концентрации инициатора на скорость полимеризации и на вид вязкости полимера при блочной полимеризации показано в табл. 81. Время, прошедшее до отверждения образца, которое можно рассматривать как приблизительную меру скорости полимеризации, снижается с 168 до 2 час. при повышении температуры от 49.7 до 64.8° при 0.14% (5 мг) концентрации инициатора. При 60.5° повышение концентрации инициатора от 0.074 до 0.56% снижает время полимеризации с 9 до 3 час. При 49.7° характеристическая вязкость проходит через максимум 1.23 при концентрации инициатора 0.14%. Максимальная стабильность в отношении окрашивания при хранении в темноте наблю-

Таблица 81

## Полимеризация винилхлорацетата

| Температура, °C | Время полимеризации, час. | Перекись бензоила, мг/3 мл * | Цвет | Время отверждения, час. | Характеристическая вязкость в метилэтилкетоне |
|-----------------|---------------------------|------------------------------|------|-------------------------|---|
| 49.7            | 168                       | 3                            | б    | 168                     | 0.46  |
|                 |                           | 5                            | б    | 36                      | 1.23  |
|                 |                           | 10                           | б    | 24                      | 0.80  |
|                 |                           | 20                           | б    | 24                      | 0.78  |
|                 |                           | 30                           | б    | 16                      | Нерастворим                                   |
| 56.4            | 48                        | 3                            | б    | —                       | —   |
|                 |                           | 5                            | б    | 24                      | —   |
|                 |                           | 10                           | б    | 6                       | 1.20  |
|                 |                           | 20                           | ж    | 2                       | 1.25  |
| 60.5            | 48                        | 3                            | б    | 9                       | 1.37  |
|                 |                           | 5                            | б    | 3                       | Нерастворим                                   |
|                 |                           | 10                           | ж    | 3                       | —   |
|                 |                           | 20                           | ж    | 1.5                     | —   |
| 64.8            | 48                        | 1                            | б    | 2.5                     | Нерастворим                                   |
|                 |                           | 3                            | б    | 2                       | —   |
|                 |                           | 5                            | б    | 2                       | —   |
|                 |                           | 10                           | ж    | 0.5                     | —   |
|                 |                           | 20                           | ж    | 0.3                     | —   |
| 69.8            | 48                        | 1                            | б    | 16                      | 1.32  |
|                 |                           | 3                            | б    | 2                       | Нерастворим                                   |
|                 |                           | 5                            | б    | 2                       | »   |
|                 |                           | 10                           | ж    | 1                       | —   |
| 75.4            | 48                        | 1                            | б    | 12                      | 0.31  |
|                 |                           | 3                            | б    | 0.75                    | Нерастворим                                   |
|                 |                           | 5                            | ж    | 0.25                    | —   |
|                 |                           | 10                           | к    | 0.1                     | —   |
| 79.9            | 36                        | 1                            | б    | 7                       | 0.31  |
|                 |                           | 3                            | б    | 0.75                    | —   |
|                 |                           | 5                            | ж    | 0.4                     | —   |
| 88.4            | 24                        | 1                            | б    | 2                       | —   |
|                 |                           | 3                            | б    | 0.8                     | —   |
|                 |                           | 5                            | ж    | 0.2                     | Нерастворим                                   |

Примечание. б — бесцветный, ж — желтый, к — коричневый.

\* 1 мг/3 мл отвечает 0.028 вес. %.

далась у полимеров, приготовленных при низкой температуре и концентрации инициатора, хотя полимеризация при этом идет медленно.

Поливинилхлорацетат, приготовленный в растворе в метилэтил- или метилизобутилкетоне, имеет низкую вязкость. Даже при оптимальных условиях максимальная вязкость была 0.15. Максимальный выход (93%) был получен при отношении винилхлорацетата к метилэтил- или метилизобутилкетону 1 : 1 (по объему) при 80° и с 0.018% инициатора. При применении нитробензола, толуола, трихлорэтилена или этилацетата в качестве растворителя вовсе не получалось или получалось очень мало полимера.

Полимер растворим в кетонах и нитробензоле и неполностью растворим в бензоле, толуоле, этилацетате и 1,1,2-трихлорэтилене. В сравнимых условиях винилхлорацетат имеет меньшую скорость полимеризации, чем винилацетат.

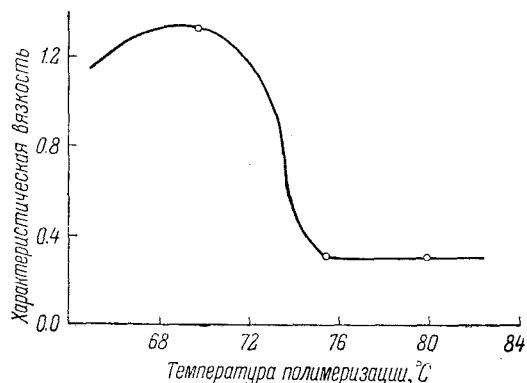


Рис. 44. Характеристическая вязкость поливинилхлорацетата, полимеризованного (в блоке) при различной температуре.

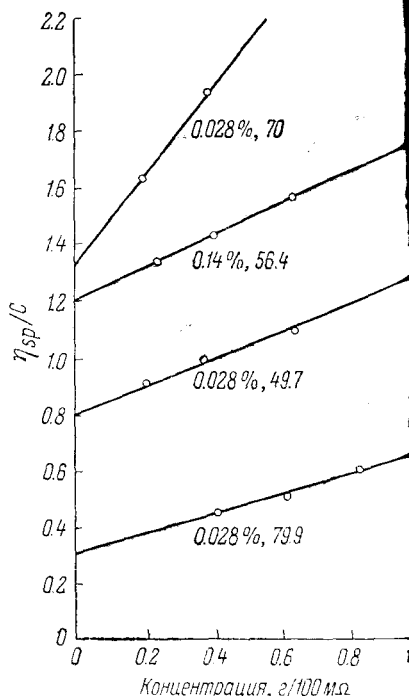


Рис. 45. Зависимость вязкости от концентрации растворов поливинилхлорацетата (полимеризованного в блоке в присутствии перекиси бензоила).

Характеристика влияния условий полимеризации на свойства поливинилхлорацетата приведена на рис. 44—46.

В промышленном масштабе винилхлорацетат на заводе в Грисгейм полимеризовался в две стадии. При нагревании мономера с перекисью бензоила в качестве инициатора была получена вязкая, сиропообразная жидкость, которая затем разливалась в стеклянные бутылки, где она заподимеризовывалась под влиянием света до бесцветной, прозрачной и твердой смолы. Бутылки разбивались и полученный полимер подвергался измельчению. Этот продукт был растворим в кетонах, эфирах и хлорированных углеводородах. Из растворов получались пленки с блестящей поверхностью и с хорошей прочностью, показавшие (в особенности при введении пигмента) исключительную стойкость к бензину. В 1935 г. поливинилхлорацетат был получен на заводе в Хехсте в одну стадию в виде раствора. Поливинилхлорацетат был первым техническим поли-

мером, полученным суспензионной полимеризацией в виде мелкозернистого продукта (торговая марка мовилит G), но оказался малоинтересным для промышленности.

Удельный вес полимера 1.45, коэффициент рефракции 1.54.

**Винилдихлорацетат** ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COCHCl}_2$ ) полимеризуется очень легко. Полимеры могут быть получены полимеризацией в блоке. Такие полимеры имеют тенденцию изменять цвет и образовывать поперечные связи (Герм. п. 565633).

**Винилтиолацетат** ( $\text{CH}_2=\text{CHS}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ ) полимеризует-

ся при стоянии в течение 3 дней при температуре  $65^\circ$  без введения инициатора или при нагревании при  $100^\circ$  с добавкой 0.1 % перекиси бензоила (Амер. п. 2378535, 2378536, 2418426). Полимер представляет собой белое, твердое вещество, растворимое в ацетоне, бензоле и этилацетате и размягчающееся при  $60^\circ$ . Поливинилтиолацетат омыляется едким натром в растворе в метаноле с образованием поливинилтиола, не растворимого во всех органических растворителях, но растворимого в водной щелочи. При окислении поливинилтиола образуется поливинилсульфоновая кислота.

**Изопропенилацетат** полимеризуется в присутствии перекисных инициаторов с образованием низкомолекулярных вязких продуктов.

**Полимеризация фторсодержащих виниловых эфиров.** Винилтрифторацетат ( $\text{CH}_2=\text{CHOCOCF}_3$ ) полимеризуется при нагревании в присутствии перекисного инициатора, под действием ультрафиолетового облучения, любыми обычными способами (Амер. п. 2434144; Брит. п. 583197), например путем блочной полимеризации, полимеризации в растворе, в суспензии или эмульсии. Концентрация инициатора применяется в пределах 0.1—2.0 %, а температура нагревания  $30-60^\circ$ . Например, 500 г винилтрифторацетата и 1 г перекиси бензоила нагреваются в автоклаве до  $45^\circ$  в течение 21 часа, в атмосфере, не содержащей кислорода. Получаемые полимеры растворимы в ацетоне, циклогексане и бутилацетате и образуют бесцветные, прозрачные пленки с температурой размягчения около  $70^\circ$ .

Полимеризация винилтрифторацетата\* проводилась также в среде растворителя. При полимеризации в 50%-м растворе в ацетоне с 2 % пе-

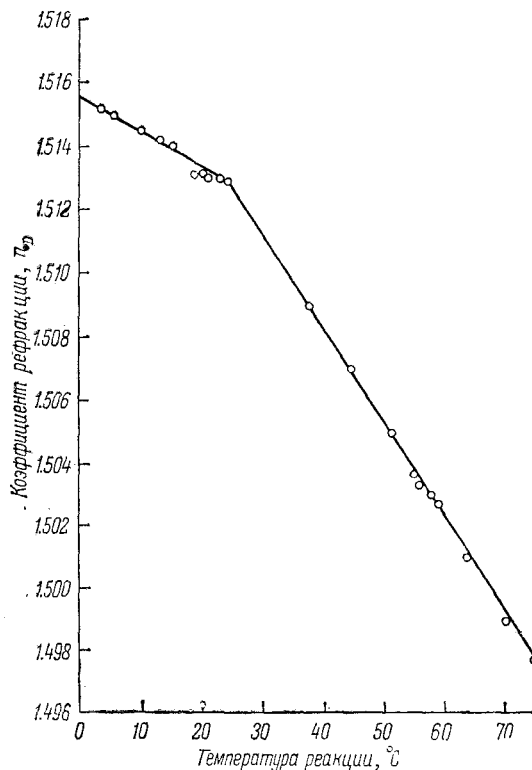


Рис. 46. Коэффициент рефракции поливинилхлорацетата.

\* Haas, Emerson, Schuler, J. Polymer Sci., 22, 291 (1956).

перекиси бензоила образуется порошкообразный полимер с меньшим молекулярным весом, чем при полимеризации винилтрифторацетата в массе (с 0.2% перекиси бензоила при температуре 60°). Полимеризация в водной среде невозможна из-за быстрого гидролиза мономера. Поливинилтрифторацетат нерастворим, но набухает в мономере. Характеристическая вязкость его в растворе в ацетоне ниже, чем у поливинилацетата, температура стеклования выше, чем у поливинилацетата. Кроме ацетона, полимер растворяется также в пиридине, циклогексаноне, бутилацетате, набухает в диметилформамиде и этилацетате. Полимер нерастворим в бензоле, гексане, метаноле,  $\gamma$ -бутиролактоне, хлороформе и муравьиной кислоте. Поливинилтрифторацетат легко ориентируется при растяжении, что подтверждается данными рентгенографических исследований. По сравнению с винилацетатом при полимеризации винилтрифторацетата сильно уменьшается передача цепей и образование разветвлений. Молекулярный вес поливинилтрифторацетата, образующегося по мере полимеризации, не увеличивается.

Полимеризация винилперфторкарбоновых кислот\* может проводиться в блоке или в растворе. Было найдено, что удовлетворительным растворителем является метилперфторбутират. Типичная полимеризация проводилась следующим образом: 3 ч. мономера, 6 ч. метилперфторбутирата и 0.02 ч. перекиси ацетила запаивались в ампуле под вакуумом. Через 20 час. при 35° образуется прозрачный вязкий раствор, из которого полимер может осаждаться в метанол. Этот полимер имеет характеристическую вязкость в метилперфторбутирате 0.45. Ультрафиолетовый свет может также применяться для инициирования полимеризации в блоке или в растворе. Полимеризация в блоке дает полимеры, имеющие характеристическую вязкость в метилперфторбутирате от 0.4 до 0.6. Полимеры винилперфторбутирата являются очень непрочными и хрупкими в том случае, если характеристическая вязкость меньше 0.4. Сходное поведение наблюдается и для других членов ряда.

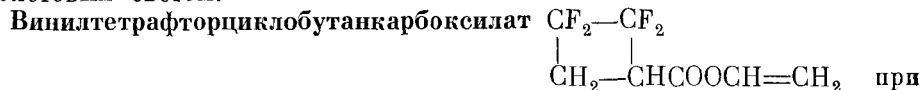
Эмульсионная полимеризация не может применяться, потому что мономеры очень быстро гидролизуются водой.

Гомополимер винилперфторацетата образует твердые, светлые, прозрачные пленки. Полимер винилперфторбутирата образует светлые, гибкие пленки, которые можно легко вытягивать на холоду. Полимеры более высоких членов ряда становятся все более мягкими и гибкими, гексаноат (капронат), октаноат (каприлат) и деканоат (капринат) воскообразны.

Свойства полимеров суммированы в табл. 82.

Высокая температура стеклования поливинилперфторциклогексанкарбоксилата является результатом присутствия циклической боковой цепи.

Определение свойств этих полимеров осложняется их нестабильностью. Мономеры должны быть перед полимеризацией тщательно очищены и предохраняться от влажности, которая их быстро гидролизует. Полимеры при стоянии склонны к потемнению и разрушению, сопровождающемуся отщеплением свободной кислоты из цепей полимера и ускоряющемуся ультрафиолетовым светом.



\* Reid, Coddington, Boney, J. Polymer Sci., 18, 417 (1955).



Таблица 82

## Свойства гомополимеров виниловых эфиров перфторкарбоновых кислот

| Эфиры                            | $n_D^{25}$ | $T_c, ^\circ\text{C}$ | Внешний вид пленки полимера    |
|----------------------------------|------------|-----------------------|--------------------------------|
| ацетат . . . . .                 | 1.375      | Выше 75               | Прозрачная, твердая.           |
| пропионат . . . . .              | 1.364      | 42                    | » »                            |
| бутират . . . . .                | 1.363      | 27                    | Прозрачная, гибкая.            |
| валерат . . . . .                | 1.353      | От 15 до 20           | » »                            |
| капроат . . . . .                | 1.344      | —9                    | Прозрачная, слегка эластичная. |
| каприлат . . . . .               | 1.388      | От —10 до —15         | Прозрачная, воскоподобная.     |
| капринат . . . . .               | 1.334      | От —18 до —20         | » »                            |
| циклогексанкарбоксилат . . . . . | 1.369      | 54                    | Прозрачная, гибкая.            |

полимеризации при температуре  $100^\circ$  в присутствии перекисного инициатора образует твердые (но деформирующиеся при комнатной температуре) полимеры, растворимые в ацетоне (Амер. п. 2443005).

**Полимеризация виниловых эфиров алифатических карбоновых кислот, содержащих три и более атомов С.** С увеличением длины углеродной цепи полимеризация сложных виниловых эфиров обычно проходит более трудно, полимеры получаются более мягкими и их омыление становится затруднительным.

**Винилпропионат** легко полимеризуется в присутствии перекисных инициаторов. Реакция может быть осуществлена в блоке или в растворе (РВ 32953, РВ 32928). Полимеры часто получают спитыми поперечными связями. Это обстоятельство является характерным для всех виниловых эфиров высших кислот, которые часто образуют полимеры, частично связанные поперечными связями и вследствие этого отличающиеся неполной растворимостью в органических растворителях.

Кинетика полимеризации винилпропионата подвергалась специальному изучению.\* Полимеризация изучалась при помощи дилатометрического метода, под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты, а также при освещении ртутной лампой. При полимеризации винилпропионата растущие реакционные цепи обрываются при взаимодействии полимерных радикалов между собой. Поливинилпропионат имеет  $d_{40} = 1.050 \pm 0.030$ . Винилхлорпропионат легко полимеризуется. Получаемые продукты по свойствам близки к полимерам винилхлорацетата.

**Винилбутират** полимеризуется труднее винилпропионата. Полимеры обладают хорошей растворимостью и водостойкостью. Поливинилбутират при низких температурах менее хрупок, чем поливинилацетат, и стабильнее последнего в отношении гидролиза в кислотной среде. Полимер винилбутирата был получен в водной дисперсии, стабилизированной окисью полиэтилена, в присутствии перекиси водорода в качестве инициатора. Дисперсия, полученная после шестичасового нагревания при температуре  $\sim 80^\circ$ , образовывала после высушивания прозрачные пленки (Амер. п. 2227163; Брит. п. 349283).

**Винилкротонат** легко полимеризуется на свету, образуя бесцветные полимеры. Поливинилкротонат сравнительно хрупок и не растворим в воде и большинстве органических растворителей. Наличие в мономере

\* Burnett, Wright, Trans. Farad. Soc., 49, 1108 (1953).

двух двойных связей делает его пригодным в качестве поперечносвязующего агента.

Ростовский, Ушаков и Баринова\* сравнивали полимеризационную способность винилбутирата, изобутирата, изовалерата, капроната, а также винилформиата, хлорацетата и бензоата. Все указанные эфиры, за исключением винилхлорацетата, синтезировались авторами по парофазному

Таблица 83

Физические константы виниловых мономеров

| Мономеры                  | Температура кипения (°C) и вакуум (мм) | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | $\Delta R$ найденная | $MR$ рассчитанная |
|---------------------------|--|------------|------------|----------------------|-------------------|
| Винилбутират . . . . .    | 64.5/130                               | 0.9299     | 1.4120     | 31.070               | 31.095            |
| Винилизобутират . . . . . | 54/125                                 | 0.8915     | 1.4056     | 31.405               | 31.095            |
| Винилизовалерат . . . . . | 50/39                                  | 0.8863     | 1.4140     | 36.012               | 35.713            |
| Винилкапронат . . . . .   | 36.5/3                                 | 0.8870     | 1.4220     | 40.679               | 40.330            |
| Винилхлорацетат . . . . . | 37/7                                   | 1.1884     | 1.4456     | 27.010               | 26.720            |

гетерогенно-каталитическому методу. Винилхлорацетат синтезировался в жидкой фазе при температуре  $\sim 80^\circ$  в присутствии ртутного катализатора. Окончательная очистка предварительно высушенных и ректифицированных мономеров производилась путем тщательной

ректификации в лабораторной колонке с головкой неполной конденсации и регулировкой количества флегмы. Для предотвращения образования и последующего распада соединений перекисного характера разгонка мономеров проводилась под вакуумом и в атмосфере очищенного азота.

В табл. 83 приводятся физические константы использованных для полимеризации мономеров.

Полимеризация проводилась в массе в запаянных ампулах с двумя отводами, под азотом, в присутствии 0.053 мол. % перекиси бензоила. Температура  $\sim 80^\circ\text{C}$  поддерживалась

с помощью ультратермостата. Через соответствующие промежутки времени ампулы поочередно извлекались из термостата, быстро охлаждались и вскрывались. Степень полимеризации устанавливалась путем бромирования метанольным раствором брома. В некоторых случаях, при более глубокой полимеризации, проводилось параллельное определение количества образовавшегося полимера путем его осаждения, фильтрации и высушивания.

Результаты опытов полимеризации приведены на рис. 47.

Из рис. 47 видно, что увеличение длины ацильного радикала, а также его разветвление уменьшают скорость полимеризации. Наиболее вероят-



Рис. 47. Скорость полимеризации различных сложных виниловых эфиров.

1 — винилацетат; 2 — винилбутират; 3 — винилизобутират; 4 — винилизовалерат; 5 — винилкапронат; 6 — винилхлорацетат.

\* Е. Ростовский, С. Ушаков, А. Баринова. Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 59 (1958).

причиной этого явления можно считать влияние ацильного радикала поляризацию двойной связи или же пространственные факторы, вызывающие уменьшение скорости диффузионных потоков при увеличении объема ацильной группы.

О полимеризации виниловых эфиров длинноцепных жирных кислот имеется ряд указаний. Первые сообщения носили противоречивый характер. Так, Фикентчер (РВ 76327, РВ 11400) сообщал, что виниловые эфиры олеиновой, стеариновой кислот и кислот кокосового масла не полимеризуются, тогда как Реппе (Герм. п. 588352; Амер. п. 2066075, 2118864) установил, что виниловые эфиры длинноцепных жирных кислот могут полимеризоваться обычными методами.

Виниллаурат, винилолеат, винилпальмитат и винилстеарат полимеризовались в присутствии органических перекисей при относительно высокой температуре.\* При этом даже после продолжительного нагревания выход полимеров был незначителен. Полимеры представляли собой вязкие жидкости или полутвердые массы, которые становились жидкими при слабом нагревании. При полимеризации винилолеата (температура кипения  $178^{\circ}$  при 2.8 мм;  $n_D^{30}=1.4533$ ,  $d_4^{30}=0.8691$ ) при температуре  $100^{\circ}$  в присутствии 1% перекиси бензоила в токе азота наблюдалась незначительная степень полимеризации (отмеченная по увеличению вязкости и повышению коэффициента рефракции). Полученный полимер был не растворим в ацетоне и уксусной кислоте. В другой работе при полимеризации ряда виниловых эфиров длинноцепных кислот\*\* были получены мягкие, каучукообразные полимеры, за исключением поливинилпальмитата и поливинилстеарата, которые были твердыми при комнатной температуре и воскоподобными веществами белого цвета, имеющими низкую температуру плавления.

Позднее были опубликованы\*\*\* более подробные данные по изучению полимеризации виниловых эфиров каприловой, каприновой, лауриновой, миристиновой, пальмитиновой и стеариновой кислот по свободнорадикальному механизму, причем были получены полимеры с довольно большой степенью полимеризации. Винилкаприлат, капринат, лаурат и миристал были получены путем перевинилирования винилацетата соответствующими кислотами.\*\*\*\* Винилпальмитат и стеарат подвергались специальной очистке путем перегонки в перегонном кубе. Дистиллят растворялся в ацетоне (3 мл/г мономера) и к раствору добавлялся 6 н. водный раствор NaOH с 5%-м избытком против того количества, которое необходимо для нейтрализации свободной жирной кислоты, содержащейся в дистилляте. Образующееся нерастворимое мыло отделялось фильтрованием. Раствор (доведенный до 4 мл ацетона на грамм мономера) охлаждался до  $-20^{\circ}$  для винилпальмитата и  $0^{\circ}$  для винилстеарата. Выпавшие мономеры отфильтровывались и сушились без доступа кислорода. Отмечается, что примеси виниловых эфиров ненасыщенных кислот, например олеиновой, уменьшают скорость полимеризации. Присутствие дивиниловых эфиров двухосновных кислот приводит к образованию спитых полимеров.

Были применены четыре способа полимеризации: в блоке, в растворе, в дисперсии и эмульсии.

Полимеризация в блоке проводилась в пробирках, помещенных в бане с постоянной температурой при  $65$ ,  $75$  и  $85^{\circ}$  с перекисью бензоила в каче-

\* Swern, Billen, Knight, J. Am. Chem. Soc., 69, 2439 (1947).

\*\* Swern, Jordan, J. Am. Chem. Soc., 70, 2334 (1948).

\*\*\* Port и др., J. Polymer Sci., 7, 207 (1951).

\*\*\*\* Swern, Jordan, J. Am. Chem. Soc., 70, 2334 (1948).

стве инициатора (0.25—0.50 мол. %). Рис. 48 показывает ход типичной полимеризации в блоке виниллаурата. По мере повышения температуры индукционный период уменьшается и скорость полимеризации увеличивается. При 85° за 2 часа конверсия была более 90%. Количество взятого мономера обычно было меньше 10 г; полимеризация в блоке большего

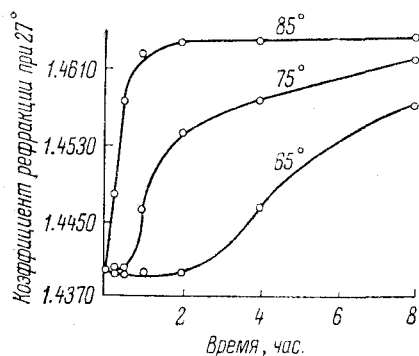


Рис. 48. Полимеризация виниллаурата в блоке при различной температуре.

количества виниллаурата не могла проводиться удовлетворительно из-за трудности регулировки температуры реакции.

Полимеризация в растворе и т. е. проводилась при температуре 75° в бензоле, этилбензоле, четыреххлористом углеводе, в смесях бензола и этилбензола. В качестве инициатора применялась перекись бензоила (от 0.25 до 1 мол. %). В табл. 84 приведены результаты, полученные при полимеризации виниллаурата в присутствии различного количества четыреххлористого углевода. Так как  $\text{CCl}_4$  является активным передатчиком цепи, то была получена весьма

малая средняя степень полимеризации. Было получено хорошее совпадение между молекулярным весом, определенным криоскопическим методом и вычисленным на основании анализа на хлор.

Полимеризация в дисперсии проводилась при применении 5 ч. 1%-го раствора поливинилового спирта на 1 ч. винилового эфира и 0.25 мол. % перекиси бензоила в качестве инициатора при 55 и 75°. Большая часть полученного бисера имела в диаметре 1 мм или меньше. Рис. 49 показывает результаты дисперсионной полимеризации винилкаприната при 55 и 75°. Каждая точка кривой отвечает индивидуальной полимеризации, в которой применялось одинаковое количество раствора поливинилового спирта и мономера. Конверсия винилкаприната была более 90% за 3 часа при температуре 75° и за 18 час. при температуре 55°.

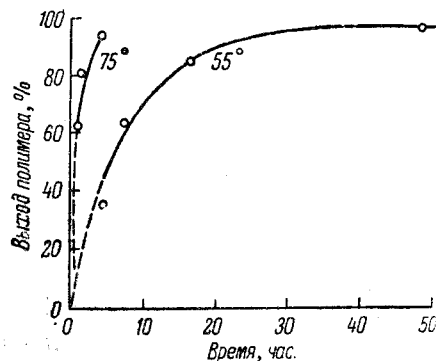


Рис. 49. Дисперсионная полимеризация винилкаприната при различной температуре.

Установление подходящей рецептуры для эмульсионной полимеризации длинноцепных виниловых эфиров представляло некоторые затруднения, причем главным являлось получение стабильной эмульсии. Обычные эмульгаторы, такие, как мыла и алкиларилсульфонаты, дали неудовлетворительный результат. Было найдено, что смесь неионных эмульгаторов, таких, как эфиры жирных кислот и сорбита или маннита и ионных эмульгаторов, как сульфоспирты с разветвленной цепью, дала самые лучшие эмульсии. Эмульсионная полимеризация проводилась обычным путем в трехгорлой, погруженной в баню с постоянной температурой, колбе с мешалкой и труб-

Таблица 84

Характеристика поливинилауратов \* низкого молекулярного веса

| Молярное<br>отношение<br>мономера<br>к CCl <sub>4</sub> | Полимер |                          |                      | Средняя степень<br>полимеризации |
|---|---------|--------------------------|----------------------|----------------------------------|
|   | Cl, %   | молекулярный вес         |                      |                                  |
|   |         | по концевой<br>группе ** | криоскопи-<br>ческий |                                  |
| 10:1  | 3.82    | 3720                     | —                    | 16—17                            |
| 2:1   | 5.45    | 2600                     | 1966 ***             | 9—11                             |
| 1:1   | 19.3    | 736                      | —                    | 2—3                              |
| 1:5   | 27.8    | 512                      | —                    | 1—2                              |
| 1:10  | 30.4    | 467                      | 443 ****             | 1—2                              |

кой для впуска азота. В табл. 85 приведена стандартная рецептура. Конверсия за 7 час. при температуре 55—75° составляла 80—99%. Отношение эмульгатора к мономеру не было постоянным. Применялось не более 16% и не менее 1% эмульгатора. Эмульгаторы, указанные в табл. 85, не дали эмульсии с винилацетатом, в то время как с винилпальмитатом примерно 99% дисперсной фазы имело частицы диаметром 1—2  $\mu$ .

Таблица 85

Рецептура для эмульсионной полимеризации длинноцепных виниловых эфиров \*\*\*\*\*

|  |                     |
|--|---------------------|
| Мономер . . . . .                          | 0.2 мол.            |
| Вода . . . . .                             | 113 г               |
| Span 20 . . . . .                          | 2.8 г               |
| Tergitol Paste 4 (50%) . . .               | 5.7 г               |
| $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . . . . . | 0.001 мол. (0.27 г) |

Полимеры, приготовленные в блоке, анализировались прямо на содержание мономера путем определения йодного числа по Вийсу.

Полимеры, полученные в растворе, разбавлялись до известного объема бензолом, и затем определенные части раствора анализировались. В том случае, когда растворителем был  $\text{CCl}_4$ , он удалялся вакуумной перегонкой при температуре ниже 55° и остаток анализировался на неопределенность и содержание хлора.

Полимеры, изготовленные путем дисперсионной полимеризации, растворялись в бензоле и затем обрабатывались, как описано ниже для эмульсионных полимеров.

\* Винилаурат полимеризовался при температуре 75°, в растворе четыреххлористого углерода с 1 мол. % перекиси бензоила в качестве инициатора, продолжительность полимеризации 3 часа.

\*\* Вычислено из предположения, что присутствует 1 мол. агента переноса цепи на молекулу полимера.

\*\*\* В качестве растворителя применен циклогексан.

\*\*\*\* В качестве растворителя применен бензол.

\*\*\*\*\* Продолжительность реакции приблизительно 7 час. при температуре 55—75°, конверсия > 80%.

Таблица 8

## Молекулярные веса поливиниловых эфиров \*

| № опыта | Эфир      | Техника полимеризации  | Конверсия, % | Молекулярные веса |                    |
|---------|-----------|--|--------------|-------------------|--------------------|
|         |           |  |              | осмометрически    | рассеиванием света |
| 1       | Каприлат  | В блоке, 75°, 6 час., 0.5 мол. % перекиси бензоила . . . . .   | 79           | —                 | 143000             |
| 2       | »         | В растворе, 75° ** . . . . .   | 59           | 57000             | 73000              |
| 3       | »         | В растворе, 75°, 7 час., 0.5 мол. % перекиси бензоила, 1.25 мол. бензола, $1.1 \times 10^{-4}$ мол. додецилмеркаптана . . . . .          | 52           | —                 | 71000              |
| 4       | »         | В растворе, так же как в опыте № 3, но додецилмеркаптана $1.1 \times 10^{-3}$ . . . . .  | 31           | 42500             | 54000              |
| 5       | »         | Эмульсионная полимеризация, 55° . . . . .  | 96           | —                 | 685000             |
| 6       | »         | Эмульсионная полимеризация, 75° . . . . .  | 99           | —                 | 870000             |
| 7       | Капринат  | Дисперсионная, 75°, 0.5 часа, 0.25 мол. % перекиси бензоила, раствор поливинилового спирта в качестве диспергирующего реагента . . . . . | 62           | 95000             | 149000             |
| 8       | »         | В дисперсии, так же как в опыте № 7, но 1 час . . . . .  | 81           | 89000             | 263000             |
| 9       | »         | Дисперсионная, так же как в опыте № 7, но 4 час. . . . .   | 94           | —                 | 741000             |
| 10      | »         | Дисперсионная, 55°, 4 часа, 0.25 мол. % перекиси бензоила, раствор поливинилового спирта в качестве диспергирующего реагента . . . . .   | 37           | 61000             | 122000             |
| 11      | »         | Дисперсионная, как в опыте № 10, но 7 час. . . . .   | 65           | 98000             | 215000             |
| 12      | »         | Дисперсионная, как в опыте № 10, но 16 час. . . . .  | 86           | 118000            | 426000             |
| 13      | »         | Дисперсионная, как в опыте № 10, но 48 час. . . . .  | 87           | 165000            | 909000             |
| 14      | Лаурат    | В блоке, 75°, 16 час., 0.23 мол. % перекиси бензоила . . . . .   | 93           | —                 | 314000             |
| 15      | »         | В блоке, 75°, 7 час., 0.5 мол. % перекиси бензоила . . . . .   | 97           | —                 | 1920000            |
| 16      | »         | В эмульсии при 55° . . . . .   | 93           | —                 | 685000             |
| 17      | »         | В эмульсии при 75° . . . . .   | 88           | —                 | 292000             |
| 18      | Пальмитат | В блоке 75°, 4 часа, 0.6 мол. % перекиси бензоила . . . . .  | 90           | —                 | 194000             |
| 19      | »         | В растворе 75°, 6.5 час., 0.5 мол. % перекиси бензоила, 2.5 мол. бензола . . . . .   | 82           | 130000            | 119000             |
| 20      | »         | В растворе, так же как в опыте № 19, но 10 час. и 5 мол. бензола . . . . .   | 64           | 79000             | 79000              |
| 21      | »         | В растворе, так же как в опыте № 19, но 2.5 мол. бензола и 1 мол. этилбензола . . . . .  | 23           | —                 | 31500              |

\* Полимеры очищались тремя переосаждениями в бензоле.

\*\* 2.5 мол. бензола на 1 мол. мономера, 0.5 мол. % перекиси бензоила, продолжительность полимеризации 7—8 час.

Таблица 86 (продолжение)

| та | Эфир      | Техника полимеризации  | Конверсия, % | Молекулярные веса |                    |
|----|-----------|--|--------------|-------------------|--------------------|
|    |           |  |              | осмометрически    | рассеиванием света |
| 22 | Пальмитат | В растворе, 75°, 48 час., 1 мол. % перекиси бензоила, 0.1 мол. этилбензола . . . . . | 99           | —                 | 282000             |
| 23 | »         | В растворе, так же как в опыте № 22, но 1 мол. этилбензола . . . . .                 | 95           | —                 | 29000              |
| 24 | »         | В эмульсии при 55° . . . . .   | 80           | —                 | 271000             |
| 25 | »         | В эмульсии при 75° . . . . .   | 89           | —                 | 278000             |

Полимеры, полученные эмульсионной полимеризацией, выделялись выливанием эмульсии в теплый насыщенный раствор хлористого натрия. Осадок был растворен в бензоле и раствор несколько раз промывался водой, высушивался над безводным сульфатом кальция и фильтровался. Небольшой образец раствора выпаривался досуха под вакуумом, при температуре ниже 55°, и затем осадок анализировался на неопределенность.

Для очистки полимеров применялось многократное переосаждение. Полимер растворялся в бензоле (5 мл растворителя на 1 г растворенного вещества), и раствор медленно выливался в большой объем осадителя при температуре —5° при быстром перемешивании вручную. Объем осадителя был в 5 раз больше объема бензола.

Для поливиниловых эфиров лауриновой, миристиновой, пальмитиновой и стеариновой кислот (от C<sub>12</sub> до C<sub>18</sub>) осадителем служил ацетон, а для поливиниловых эфиров каприловой и каприновой кислот — метанол. Молекулярные веса полимеров в зависимости от техники полимеризации приведены в табл. 86.

Виниловые эфиры ненасыщенных кислот снижают скорость полимеризации виниловых эфиров насыщенных кислот. Так, примесь винилолеата к винилпальмитату свыше 5% при полимеризации при 75° оказывает замедляющее действие. Если при отсутствии винилолеата степень конверсии достигает 70%, то при 10% винилолеата она падает до 39%, а при 25% винилолеата снижается до 20%.

Полимеризация виниловых эфиров чистых жирных кислот масла соевых бобов и хлопкового масла (стеариновой, масляной, линолевой) исследовалась с целью выяснения причины их медленной полимеризации.\* Было найдено, что скорость полимеризации при повышении числа двойных связей в молекуле быстро снижается и практически одинакова как при изолированных, так и при сопряженных двойных связях. В условиях опыта (блочная полимеризация с 2% перекиси бензоила при 80°) винилстеарат полимеризуется быстро, винилолеат несколько медленнее и наиболее медленно виниллинолеат. Подобное же наблюдение было сделано \*\* при изучении полимеризации винилбутирата, капроната, каприлата, каприната, лаурата, ундеканата, стеарата, олеата, линолеата, винилового эфира кислот соевого масла. Полимеризация проводилась в запаянных трубках при 100° с 2% перекиси бензоила. После пятичасовой полимеризации

\* Harrison, Wheeler, J. Am. Chem. Soc., 73, 839 (1951).

\*\* Asahara, Tomita, J. Oil Chemist's Soc. Japan., 1, 76 (1952).

ции выход полимера составлял для винилбутирата 95 %, капроната 93 %, каприлата и каприната 92 %, лаурата 90 %, ундеcanoата 30 %, стеарата 85 %, олеата 40 % и линолеата 5 %.

Влияние степени очистки винилстеарата на скорость его полимеризации и влияние количества перекиси бензоила на скорость полимеризации технического винилстеарата показаны на рис. 50 и 51.\*

**Полимеризация винилабиетата.** Полимеризация винилового эфира биетиновой кислоты (являющейся главной составной частью канифоли) изучалась\*\* в различных условиях. В присутствии растворителя, например бензола или этилацетата, и при применении перекиси бензоила в качестве

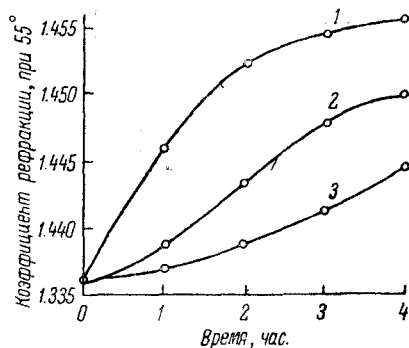


Рис. 50. Скорость полимеризации различных образцов винилстеарата при 70° с 0.25% перекиси бензоила.

1 — перекристаллизованный; 2 — перегонанный; 3 — сырой.

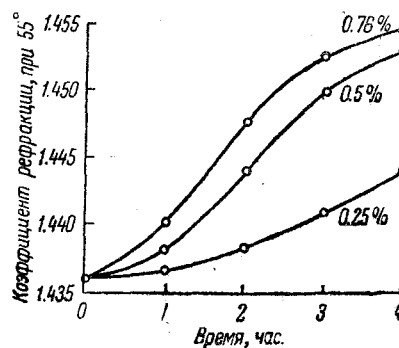


Рис. 51. Скорость полимеризации технического винилстеарата в зависимости от концентрации перекиси бензоила.

инициатора получают очень плохие результаты и молекулярный вес образовавшегося полимера достигает только 450. Полимеризация в присутствии серной кислоты при очень плохом выходе приводит к образованию прозрачной смолы с молекулярным весом около 450. При перегонке под вакуумом винилабиетата в колбе остается плотный остаток темного цвета с молекулярным весом около 610, получаемый в результате полимеризации винилабиетата под действием нагревания. При нагревании винилабиетата до 180° в атмосфере азота была получена твердая и хрупкая смола с точкой каплепадения (по Уббелоду) 56° и молекулярным весом около 630. Однако при любых условиях реакции обычно не удается перейти за стадию димеризации.

В присутствии перекиси бензоила с добавлением (или без добавления) растворителя винилрезинат (полученный перевинилированием винилацетата смоляными кислотами канифоли) полимеризуется лишь частично, независимо от продолжительности реакции. При нагревании до 150° в течение 5 час. получается твердый димер с точкой каплепадения (по Уббелоду) 75°, вязкостью 1.66 сп. Такие же результаты получаются при освещении ультрафиолетовыми лучами.

**Полимеризация виниловых эфиров ароматических кислот.** Винилбензоат полимеризуется при нагревании с перекисными инициаторами, но труднее, чем винилацетат. Полимеры отличаются хорошей водостойкостью.

\* Graig и др., Ind. Eng. Chem., 47, 1702 (1955).

\*\* Le Van Thoi, Brus, Fargedeaux, Ind. des Plast., 3, № 3, 51 (1953).



костью, обладают несколько более высокой температурой размягчения по сравнению с поливинилацетатом, но хрупки при низких температурах. Винилбензоат также легко полимеризуется в эмульсии. Поливинилбензоат, полученный при мягких условиях полимеризации, растворим в различных органических растворителях, но не растворим в спирте (Амер. п. 2118864). Пилотметрическое исследование полимеризации винилбензоата в присутствии динитрила азодизомасляной кислоты\* при  $60^{\circ}$ , а также при облучении ртутной лампой показало, что скорость полимеризации винилбензоата пропорциональна первой степени концентрации инициатора, что объясняется обрывом цепи при взаимодействии полимерного радикала мономером. Для полученного полимера  $d_{60} = 1.220 \pm 0.1$ .

Винил-2,3,4,5-тетрахлорбензоат [с температурой плавления  $48.5^{\circ}$  и температурой кипения  $121-124^{\circ}$  (0.2 мм)] образует гомополимеры, плохо растворимые в органических растворителях (Амер. п. 2524513). Виниловые эфиры бензойных и замещенных в ядре бензойных кислот склонны к образованию разветвленных и сшитых полимеров. Это явление будет рассмотрено в разделе, посвященном пространственным сшитым полимерам.

Имеются указания на получение полимеров винилового эфира тетрагидрофталевой кислоты, являющихся пленкообразующими веществами, а также полимеров винилаллилфталата (Амер. п. 2500607). При нагревании винил-*n*-хлорфеноксиацетата с 0.25% перекиси бензоила в течение 80 час. при температуре  $60^{\circ}$  был получен мягкий каучукоподобный полимер (Амер. п. 2335651, 2335652).

Виниловые эфиры других ароматических кислот в той или иной степени способны к образованию полимеров при воздействии инициаторов.

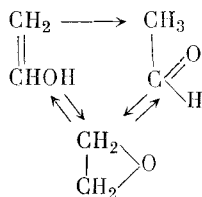
\* Burnett, Wright, Trans. Farad. Soc., 49, 1108 (1953).

## ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ

## ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Поливиниловый спирт представляет собой полимерное соединение, которое не может быть получено полимеризацией соответствующего мономера — винилового спирта  $\text{CH}_2\text{CHOH}$ , не существующего в свободном состоянии. В XIX в. ряд исследователей полагал, что виниловый спирт может быть получен в свободном состоянии. Так, например, Бертелло считал, что при взаимодействии ацетилен с серной кислотой образуется винилсерная кислота, которая, распадаясь при перегонке, образует виниловый спирт. Предполагалось также, что при полимеризации ацетальдегида образуется полимер, имеющий структуру поливинилового спирта, что, однако, оказалось неправильным.

В патентной литературе (Брит. п. 434580) имеется указание на возможность изолирования мономерного винилового спирта гидролизом мономерных сложных виниловых эфиров, например винилацетата, со щелочью или кислотой при низких температурах, с последующим выделением винилового спирта путем экстрагирования эфиром и фракционированной перегонки в вакууме. По данным патента, получаемый виниловый спирт практически свободен от ацетальдегида. Однако приводимые данные не соответствуют действительности. Все реакции, от которых можно было бы ожидать получения мономерного винилового спирта, например присоединение воды к ацетилену, гидролиз монохлорэтилена, реакция этиленмонохлоргидрина с  $\text{NaOH}$ , приводят к образованию не винилового спирта, а ацетальдегида или окиси этилена. Ацетальдегид и виниловый спирт представляют собой keto- и enольную формы, из которых keto-форма (ацетальдегид) является более устойчивой.



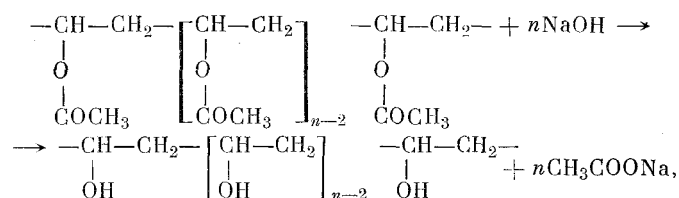
Такая перегруппировка может легко произойти вследствие подвижности водородного атома гидроксильной группы и миграции его от кислорода к углероду (правило А. П. Эльтекова 1877 г.). Энольная форма, будучи ацетилирована, существует, как известно, в стабильной форме в виде винилацетата. При замещении ацетильных групп на гидроксильные в полимере

ацетата или соответствующем превращении полимера другого сложного винилового эфира образуется поливиниловый спирт в виде устойчивого соединения. Прямой гидролиз поливинилацетата водой протекает с трудом.

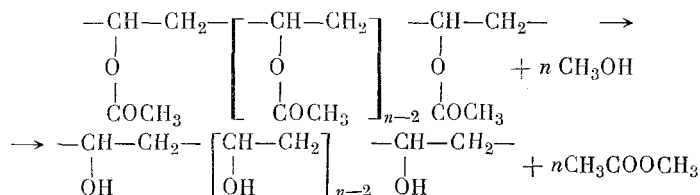
Поливиниловый спирт впервые был получен Германом и Генелем в 1924 г. (Герм. п. 516996; Амер. п. 1672156) при омылении раствора поливинилацетата в этиловом спирте едким кали. По одному из примеров, 80 г порошкообразного поливинилацетата добавлялось к раствору 45 г KOH в 500 г этилового спирта при комнатной температуре. Через час выделялся осадок твердого поливинилового спирта состава  $(\text{CH}_2=\text{CHOH})_n$ . При этом происходило практически полное омыление поливинилацетата. Герман с сотрудниками (Амер. п. 2109883, 2513488) указывает также, что практически алкоголиз поливинилацетата протекает наиболее быстро при применении безводного спирта и что достаточно введения небольшого количества щелочи. Присутствие воды в сфере реакции замедляет скорость реакции и приводит к образованию липких, трудно отфильтровываемых продуктов. В дальнейшем процесс получения поливинилового спирта из поливинилацетата или из других сложных поливиниловых эфиров изучался рядом исследователей. При этом наряду с щелочным омылением едкими щелочами (KOH, NaOH) применялось омыление в присутствии аммиака, различных кислот, а также омыление в присутствии расщепляющих катализаторов.

#### ЩЕЛОЧНОЕ ОМЫЛЕНИЕ \*

Омыление с применением гидроокисей K и Na в виде их спиртовых растворов выполняется в двух модификациях: а) использование стехиометрических количеств KOH и NaOH или их избытке против теории; б) использование небольшого количества щелочи, катализирующего процесс переэтерификации сложных поливиниловых эфиров другими спиртами. Было установлено, что омыление поливинилацетата раствором NaOH в метиловом спирте независимо от концентрации щелочного раствора протекает не по уравнению

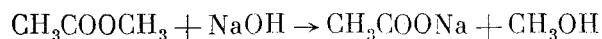


а в две стадии. В первой стадии происходит переэтерификация по уравнению



\* Получение поливинилового спирта при различных условиях реакции с винилацетатом осуществляется путем омыления, гидролиза или алкоголиза. Все эти процессы в литературе часто обозначаются термином «омыление».

Переэтерификация протекает весьма быстро. Вторая стадия



идет медленно.\*

Процесс щелочного омыления поливинилацетата легко осуществляется, например по рецептуре, описанной Штаудингером, Фрейем и Штарком.\*\* Авторы указывают, что примененный ими поливинилацетат вполне стойкий по отношению к воде при нагревании при 180° в запаянной трубке. После двадцатичасового нагревания отщеплялось лишь немного уксусной кислоты и почти ничего не перешло в раствор. Омыление легко осуществляется с помощью спиртового раствора щелочи, для чего 43 г поливинилацетата растворяется в 500 мл метанола, затем добавляется холодный раствор метилата натрия, который готовится растворением 13 г натрия в 200 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ . После короткого стояния смеси при комнатной температуре из прозрачного вначале раствора выпадает почти белая волокнистая масса поливинилового спирта. Реакция доводится до конца при двухчасовом нагревании на водяной бане. Выпавший поливиниловый спирт (и ацетат натрия) отфильтровывается, растворяется в воде и диализируется в течение 3 дней для очистки от низкомолекулярных примесей. Затем диализированная жидкость выпаривается в вакууме при 50° для получения вязкого раствора поливинилового спирта, который осаждается при добавлении спирта, быстро отфильтровывается и промывается на фильтре спирто-эфирной смесью. Для очистки поливиниловый спирт вновь растворяется в воде, осаждается спиртом и высушивается в высоком вакууме. Авторы также высказывают предположение, что сначала происходит переэтерификация и образование метилацетата, а затем происходит его омыление. В позднейшей работе Штаудингер и Швальбах\*\*\* приводят пропись, близкую к приведенной выше. По этой прописи, 10 г поливинилацетата растворяется в 200—600 г спирта (в зависимости от растворимости полимера). Затем при перемешивании приливают раствор  $\text{NaOH}$  в 96%-м спирте, в количестве, несколько превышающем требуемое по теории. Вначале раствор слегка красноватый и имеет запах уксусного эфира. Через 5 мин. стояния выпадает поливиниловый спирт. Через 24 часа стояния (или через 2 часа нагревания) выпавший спирт отсасывается, растворяется в воде, и, чтобы отщепить оставшиеся ацетильные группы, к водному раствору добавляется 50 мл концентрированной калиевой щелочи, и раствор оставляется стоять на 24 часа. Затем раствор освобождается от калиевой щелочи диализом и упаривается до начала выпадения поливинилового спирта, который окончательно осаждается выливанием раствора в этиловый спирт. Для низкомолекулярных поливиниловых спиртов к водному раствору спирта добавляют эфир для полного осаждения.

По Герм. п. 450286, щелочное омыление поливинилацетата осуществляется следующим образом: в раствор, содержащий 60 г  $\text{KOH}$  в 500 г спирта, вводят при перемешивании 80 г порошкообразного поливинилацетата при 20°. Вначале прозрачный как стекло, не растворимый в воде продукт превращается после одночасового перемешивания при 20° в слабо окрашенный в желтый цвет порошок без вкуса и запаха, который отсасывается. Получаемый продукт полностью растворим в воде и обнаружи-

\* Skrabal, Z. Phys. Chem., 185, 389 (1939).

\*\* Staudinger, Frey, Stark, Ber., 60., 1782 (1927).

\*\*\* Staudinger, Schwalbach, Ann., 488, 8 (1931).

вает состав полимерного винилового спирта. Омыление поливинилацетата щелочью протекает также быстро и гладко не только в спиртовой среде, но и в среде диоксана. При омылении поливинилацетата в спиртовой среде выпадение омыляемого продукта в осадок происходит при замещении около 60% ацетильных групп гидроксильными. При дальнейшем нагревании процесс омыления протекает уже гетерогенно, до получения практически полностью омыленного продукта.

Наряду с омылением поливинилацетата в спиртовой, преимущественно безводной среде возможно осуществление этой реакции и в водной дисперсии поливинилацетата. В этом случае NaOH и KOH применяются для омыления в виде водного раствора или раствора в метиловом спирте. Например, водную дисперсию, содержащую 15—30 вес. ч. поливинилацетата, охлаждают до 5—10°, добавляют раствор NaOH в метаноле (теоретически необходимое количество) и нагревают смесь до 80—85° до тех пор, пока не образуется мутная жидкость, которая нейтрализуется и подвергается фильтрованию. Из фильтрата поливиниловый спирт осаждается добавлением NaCl, отфильтровывается, промывается до полного удаления солей и высушивается. При применении для омыления водных дисперсий винилацетата водных растворов едких щелочей поступают следующим образом: водную дисперсию поливинилацетата смешивают с теоретически необходимым для полного омыления количеством NaOH или KOH в водном растворе и смесь нагревают почти до 100° до тех пор, пока не произойдет полное омыление. Омыление поливинилацетата водными растворами щелочи и последующее осаждение добавкой NaCl приводят к получению сильно загрязненного поливинилового спирта, отмывка которого от солей весьма затруднена. Предпочтительнее поэтому вести омыление поливинилацетата в водно-спиртовой среде с достаточно большим количеством воды, необходимым для того, чтобы устранить выпадение образующегося поливинилового спирта, осаждение которого осуществляется добавлением нового количества спирта. Полученный таким образом поливиниловый спирт даже после многократного растворения в воде и пересаживания спиртом все же имеет высокую зольность за счет адсорбированных солей.

Описывается также процесс щелочного омыления эмульсии поливинилацетата, полученной нагреванием 100 г винилацетата, 800 г воды и 0.4 г персульфата аммония при 70°. Такая эмульсия выливается в 560 г воды, содержащей 93.3 г NaOH и 25 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и оставляется стоять в течение 24 час. Полученный раствор нейтрализуется постепенным добавлением 120 г 50%-й  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при температуре 20—25°, после чего добавляется 200 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и смесь нагревается в течение 1 часа при температуре 90°, а затем промывается холодной водой. Получается поливиниловый спирт со степенью омыления ~ 99.5%.

Блейки и Крози\* описывают метод Прайса, характеризующий применением небольшого количества щелочи в среде безводного метанола. Поливинилацетат растворяется в абсолютном метаноле, к которому добавляется 0.2—0.4% KOH (около 2% от теоретического количества). После стояния при комнатной температуре в течение некоторого времени поливиниловый спирт выпадает в виде гелеобразного осадка. Жидкая фаза, состоящая из смеси метанола, метилацетата, уксуснокислого калия и уксусной кислоты, выделяющейся вследствие синерезиса, декантируется,

\* Blaikie, Crozier, Ind. Eng. Chem., 23, 1115 (1933).

и поливиниловый спирт выделяется в виде белого волокнистого материала. Наличие воды в реакционной среде тормозит реакцию, так как вывод из сферы реакции количество КОН, эквивалентное количеству образовавшейся за счет воды уксусной кислоты. Вместо NaOH или КОН предлагается применять при получении поливинилового спирта в безводной среде алкоголяты щелочных металлов (Брит. п. 691825). Например, 1 г поливинилацетата обрабатывают 4 г безводного метилового спирта в присутствии 0.2—0.5%  $\text{CH}_3\text{ONa}$ . Выпавший осадок поливинилового спирта отфильтровывается.

При соответствующем контроле количества воды, катализатора и концентрации поливинилацетата в растворе можно легко получать частично омыленные поливинилацетаты заданной степени омыления. Как при полном, так и при частичном омылении поливинилацетата в ходе реакции наступает постепенное увеличение вязкости раствора, достигающее определенного максимума. Когда начинается осаждение поливинилового спирта, вязкость уменьшается и быстро достигает степени, отвечающей вязкости смеси метанола и метилацетата. В момент достижения максимума вязкости продукт имеет тенденцию к образованию геля. В это время необходимо интенсивно размешивать реакционную массу, чтобы воспрепятствовать образованию крупных сгустков. Такие сгустки при дальнейшем омылении образуют плотные кусочки полимера. Тенденция к образованию крупных сгустков геля зависит от концентрации раствора и температуры реакции. При работе с растворами низкой концентрации и при умеренном нагревании смеси поливиниловый спирт может быть получен в виде тонкой дисперсии. Получение поливинилового спирта путем каталитического метанолиза имеет существенные преимущества перед омылением теоретическим (обычно с небольшим избытком против теоретического) количеством едких щелочей, так как при этом поливиниловый спирт получается гораздо менее загрязненным минеральными примесями и может быть очищен спиртовыми промывками без применения диализа и пересаживания из водного раствора в спирт или ацетон.

Омыление в безводной спиртовой среде и, в частности, по методу Прайса требует применения большого количества метилового спирта, используемого в качестве растворителя поливинилацетата и для промывок получаемого поливинилового спирта. Однако можно существенно образовать сократить расход спирта (Амер. п. 2227997), если в специальном смесителе при охлаждении смешать поливинилацетат с небольшим количеством метилового спирта (недостаточным для растворения поливинилацетата) при добавке метилацетата. Например, смешивают в охлаждаемом водой смесителе 2100 г поливинилацетата (низковязкого) со смесью из 760 г безводного метанола, 120 г метилацетата и 6.3 г металлического Na (или соответствующего количества метилата натрия). Реакция продолжается в течение нескольких часов при перемешивании, после чего метилацетат отгоняется, и поливиниловый спирт получается в виде рыхлого порошка белого цвета. Поливиниловый спирт, полученный алкоголизмом в смеси метанол-метилацетат, менее гелеобразен и легче отфильтровывается, чем при применении одного метанола (Амер. п. 2266996). Например, в сосуд с мешалкой загружаются 600 г поливинилацетата (высоковязкого), 470 г безводного метанола и 1830 г метилацетата. Смесь нагревается до растворения поливинилацетата, после чего раствор охлаждается до  $20^\circ$  и к нему добавляется 18 г NaOH в 200 г метанола. Через  $3\frac{3}{4}$  часа перемешивания поливиниловый спирт выпадает в виде белого, легко фильтрующегося порошка.

Описанные позднее варианты щелочного омыления в спиртовой среде не вносят каких-либо новых принципиальных моментов, уточняя лишь детали процесса. Так, например, 10 кг поливинилацетата растворяется в 38 л метанола (96%-го) при температуре 50°, охлаждается до 2°, смешивается с раствором 0.58 кг NaOH в 97%-м метаноле при 0° и размешивается в течение 6 мин. Раствор выливается на алюминиевую ленту и подвергается нагреву при температуре 50° в течение 1—2 мин. При этом поливиниловый спирт образует ленту (шириной 1 м и толщиной ~1 мм), которая промывается метанолом и подвергается сушке. Указывается также (Брит. п. 691825) на применение алкоголята щелочного металла при концентрации  $\geq 0.1\%$  в среде безводных спиртов, содержащих 1—4 атома углерода, и при температуре кипения смеси. При концентрации катализатора выше минимального предотвращается гелеобразование и получают продукты, омыленные на 99% и выше.

Высоковязкий поливиниловый спирт (с вязкостью 4%-го водного раствора  $> 140$  сп. при 20°) получается омылением поливинилацетата, полученного (в суспензии, эмульсии или блоке) в присутствии перекиси олеила ( $\geq 0.8\%$ ). Например, в 250 г винилацетата растворяют 4.8 г перекиси олеила. 30 объемн. ч. смеси кипятят под обратным холодильником и постепенно, в течение 4 час. вводят остальную часть раствора. Через 12 час. нагревания при 70—80° полимеризация заканчивается, и небольшое количество непрореагировавшего винилацетата отгоняется в вакууме. 60 ч. полимера (с  $K=63$ ) растворяют в 400 г метанола и вводят раствор в течение 45 мин. в кипящую смесь 225 г метанола и 4.5 г 20%-го раствора NaOH в метаноле. Смесь кипятят в течение 15 час., отфильтровывают выпавший поливиниловый спирт (35 г), промывают метанолом и сушат в вакууме. Получаемый таким образом поливиниловый спирт легко растворим в теплой воде и имеет  $K=76$ . Его 4%-й водный раствор имеет при 20° вязкость 580 сп.

Непрерывный процесс щелочного алкоголиза поливинилацетата и других сложных поливиниловых эфиров (Амер. п. 2643994) предложено осуществлять путем растворения поливинилацетата в метаноле или его смеси с метилацетатом и добавления к нему метанольного раствора NaOH, содержащего 16 г/л NaOH. Количество раствора рассчитывается так, чтобы NaOH составлял 0.5—4.5% по весу поливинилацетата. Смесь перемешивается в мешателе в течение 2 мин. и затем выдавливается на ленту транспортера, где она должна находиться в течение 18—20 мин. до наступления синерезиса. Затем продукт измельчается и передается на другой транспортер, на котором выдерживается в течение 14—180 мин., после чего обрабатывается разведенной уксусной кислотой для нейтрализации, промывается и высушивается. Другой вариант непрерывного процесса получения поливинилового спирта (Амер. п. 2642419) отличается тем, что безводный спиртовой раствор поливинилацетата и безводный спиртовой раствор NaOH, KOH или LiOH одновременно вводят в смеситель, из которого после тщательного перемешивания жидкая масса поступает на движущуюся ленту, где она образует гель. После срока, приблизительно равного удвоенному времени желатинизации, но до наступления синерезиса, гель с ленты поступает в размельчитель, затем в измельченном виде в течение не менее 1 часа подвергается синерезису, после чего промывается водой с температурой ниже минимальной температуры растворения геля.

Непрерывный процесс щелочного алкоголиза поливинилового спирта (Канад. п. 505220) может также осуществляться в несколько стадий. В первой стадии готовится раствор поливинилацетата в раствори-

теле (с вязкостью при температуре реакции до 80 сп), который в смеси с побочными продуктами реакции (метилацетат) не растворяет твердый продукт алкоголиза. Во второй стадии непрерывная струя раствора поливинилацетата смешивается с потоком раствора щелочного катализатора в низшем алифатическом спирте (преимущественно метаноле) в зоне смешения. Полученная смесь непрерывно подается в зону реакции, где она находится без перемешивания при постоянной температуре до завершения желатинизации и синерезиса. Продукты реакции по мере достижения требуемой степени алкоголиза удаляются из реакционной зоны, и конечный продукт обрабатывается подкисленной не растворяющей его жидкостью для нейтрализации катализатора. Наряду с едкими щелочами в качестве более мягко действующих катализаторов предлагались гуанидинкарбонат и другие органические щелочи (Амер. п. 2431388. 2464290), а также аммиак.

**Омыление поливинилацетата с применением аммиака.** Применение аммиака для омыления поливинилацетата представляет большой практический интерес, так как при этом весьма облегчается получение свободного от минеральных примесей (беззольного) поливинилового спирта. Однако поливинилацетат весьма трудно омыляется в водных растворах аммиака. Вследствие этого аммиачное омыление было сначала применено для более легко омыляемых сложных поливиниловых эфиров, в частности для эфиров монохлоруксусной или дихлоруксусной кислот, а также для поливинилбромацетата, поливинилхлорпропионата и др. Соответствующая реакция осуществляется, например, следующим образом: 1 ч. тонко измельченного поливинилхлорацетата взмучивается с 5 ч. ~23%-го водного раствора аммиака и оставляется стоять при комнатной температуре при частом встряхивании в течение нескольких дней. Омыление заканчивается при непродолжительном нагревании смеси. Улетучивающийся аммиак поглощается водой. Полученный раствор поливинилового спирта содержит примесь аммиачных солей, которые удаляются при выливании раствора по каплям в ~20 ч. 96%-го этилового спирта при размешивании. Выпадающий при этом поливиниловый спирт промывается (спиртом) декантацией, затем на фильтре, до отсутствия в промывном спирте реакции на хлор. Окончательная промывка производится эфиром, после чего продукт высушивают при умеренной температуре. В результате получается с почти количественным выходом поливиниловый спирт в виде белого аморфного порошка, не содержащего золы.

Поливинилтрифторацетат гидролизуетс<sup>я</sup> газообразным  $\text{NH}_3$  с образованием высокоупорядоченного поливинилового спирта с сильно выраженным двойным лучепреломлением.\*

Аммиак был также применен для получения поливинилового спирта из поливинилформиата (Пат. ФРГ 948087). Поливинилформиат обрабатывается жидким, газообразным и высококонцентрированным раствором аммиака, а образующийся поливиниловый спирт отделяется от формамида при добавлении осадителей или путем отгонки побочных продуктов. Реакцию можно проводить в метаноле при 0—40°. Например, 60 г поливинилформиата и 190 г  $\text{NH}_3$  помещают в автоклав, выдерживают при 20° в течение 45 мин., охлаждают ниже температуры кипения содержимого автоклава, вводят 110 г метанола, отфильтровывают выпавший поливиниловый спирт и промывают его метанолом. Полимер практически

\* Haas, Emerson, Schuler, J. Polymer Sci., 22, 291 (1956).



ле содержит сложноэфирных групп и полностью растворяется в воде, образуя прозрачные растворы.

Имеются указания на попытки получения поливинилового спирта и из поливинилацетата при действии аммиака. Так, обработка метанольного раствора поливинилацетата аммиаком производится в автоклаве, сначала при низкой температуре, а затем при нагреве в течение 6 час. до  $100^{\circ}$ , после чего  $\text{NH}_3$  удаляется и выпавший продукт промывается метанолом или ацетоном. В результате получается поливиниловый спирт со степенью омыления  $\sim 98\%$ . В другом случае поливинилацетат со средней степенью полимеризации 2450 обрабатывался водным раствором аммиака в закрытом сосуде при различных соотношениях аммиака и поливинилацетата при комнатной температуре.\* По мере увеличения содержания  $\text{NH}_3$  уменьшается время, необходимое для получения гелеобразного осадка. Средняя степень полимеризации полученного поливинилового спирта колеблется от 1120 до 1440. Энергия активации реакции была найдена равной 7 ккал./моль, при предположении, что реакция протекает по первому порядку (для начальной концентрации поливинилацетата). Указывается также на возможность омыления поливинилацетата в присутствии  $\text{NH}_3$  при пропускании электрического тока. Так (Фр. п. 973143), в автоклав, содержащий раствор поливинилацетата в смеси этилового спирта, этилацетата и воды, насыщенной аммиаком, пропускается ток. Стенки автоклава служат катодом, а трубочки в центре автоклава — анодом. Напряжение 2 в/см (между электродами). На катоде осаждается пленка поливинилового спирта. Указывается также, что добавление  $\text{NH}_3$  при омылении поливинилацетата едкими щелочами улучшает цвет получаемого поливинилового спирта [Яп. п. 3491(1953)]. Так, к полимеру винилацетата, полученному из 100 г винилацетата при нагревании в присутствии перекиси бензоила при  $70^{\circ}$  в течение часа, добавляется 40 г метилацетата, и смесь нагревается в течение 25 час. при размешивании. Затем добавляется 260 г метанола, пропускается 2 г  $\text{NH}_3$ , и раствор нагревается в течение 30 мин. до  $40^{\circ}$ . Омыление происходит при температуре  $40^{\circ}$  при добавке 6 г  $\text{NaOH}$  в метанольном растворе. Описанная реакция без добавки  $\text{NH}_3$  приводит к образованию продукта, окрашенного в коричневый цвет.

### КИСЛОТНОЕ ОМЫЛЕНИЕ

Поливинилацетат (и другие сложные поливиниловые эфиры) может быть омылен также при воздействии кислот. Наибольшее применение получили кислоты: серная, соляная и хлорная. При этом получают малозольные поливиниловые спирты. Однако, в частности при применении серной кислоты, некоторая часть гидроксильных групп поливинилового спирта эфиризируется серной кислотой с образованием кислого сернокислого эфира, который является причиной нестойкости поливинилового спирта. Применение соляной кислоты обычно приводит к получению слабо окрашенных поливиниловых спиртов. Хлорная кислота в условиях омыления не образует эфиров с поливиниловым спиртом, но применение ее встречает затруднения в связи с ее взрывчатостью.

Кислое омыление поливинилацетата осуществляется в спиртовом растворе (метилового или этилового спирта). Применяется как 96%-й эти-

\* Okamura, Jamashita, J. Chem. Soc., Japan. Ind. Chem. Sect., 56, 859 (1953).

ловый спирт, так и безводные этиловый и в особенности метиловый спирт. Омыление в безводных спиртах (алкоголиз) имеет существенное преимущество, так как допускает применение меньшего количества катализатора (что при применении серной кислоты в свою очередь ведет к уменьшению содержания в поливинилово-м спирте связанной серной кислоты) и обеспечивает экономию спирта, который частично может быть заменен метил- или этилацетатом. Герман и Генель указывали, что практически алкоголиз поливинилацетата до поливинилового спирта протекает весьма быстро в безводном спирте при добавке небольшого количества минеральной кислоты. Например, 100 г поливинилацетата растворяют в 900 г этилового спирта и в полученный раствор вводят 20 г газообразного HCl. Затем смесь кипятится в течение 2 час. под обратным холодильником. Поливиниловый спирт выпадает в виде порошка (Герм. п. 450286). В другом примере 1.2 кг 18%-го раствора поливинилацетата в абсолютном эталоне нагревается под обратным холодильником при добавке 45 мл абсолютного спирта, содержащего небольшое количество HCl. В результате получается легко фильтруемый осадок поливинилового спирта.

Омыление с серной кислотой осуществляется следующим образом (Ушаков, Гавурина, Чеховская): 20%-й раствор поливинилацетата в 96%-м этиловом спирте, к которому добавлена серная кислота в количестве 10% от веса поливинилацетата, нагревается в течение 16 час. до температуры 60—65° при энергичном размешивании мешалкой. Выпавший продукт омыления промывается спиртом и высушивается в вакууме при температуре 45°. Для того чтобы в присутствии серной кислоты поливиниловый спирт выделялся из реакционной смеси в виде мелкого порошка, как показали Ушаков, Марков и Чилина,\* необходимо избегать большой концентрации раствора поливинилацетата в этиловом спирте, высокой температуры реакционной массы и перерывов в реакции. В противном случае реакционная масса может перейти в гелеобразное состояние, и тогда выделение поливинилового спирта будет сопряжено со значительными трудностями. Для омыления поливинилацетата с вязкостью 2.4 сп применялся 40%-й раствор поливинилацетата в этиловом спирте, при других вязкостях 15—25%-й. Температура реакции в проведенных опытах поддерживалась 60—65°. При омылении поливинилацетата с вязкостью 2.4 сп поливиниловый спирт выделялся через 5 час., в других случаях через 8—10 час. Условия и результаты некоторых опытов по получению поливинилового спирта приведены в табл. 87.

Из данных табл. 87 следует, что глубина омыления поливинилацетата находится в зависимости от концентрации серной кислоты и длительности процесса.

Ушаков, Маневич и Крутько \*\* для омыления применяли 12%-й спиртовой раствор поливинилацетата (с вязкостью 16 сп). В качестве катализатора вводилось 4% серной кислоты удельного веса 1.84. Реакция проводилась в колбе емкостью 500 мл, снабженной тремя тубусами (для мешалки, термометра и загрузки). Температура реакции в первые 3 часа была 60—70°, в дальнейшем около 60°. Выпадение поливинилового спирта происходило через 5 час. Для достижения глубокого омыления реакция

\* С. Ушаков, И. Марков, Е. Чилина, Журн. хим. пром., № 12, 19 (1941).

\*\* С. Ушаков, Д. Маневич, В. Крутько, Сб. трудов по синтетическим смолам и пластмассам, Госхимиздат, стр. 12 (1947).

Таблица 87

## Гидролиз поливинилацетата с серной кислотой

| Вязкость поливинилацетата (мол. раствора в бензоле), сп | Концентрация поливинилацетата в этиловом спирте, % | Количество серной кислоты, в % к общей массе | Длительность омыления, час. | Количество ацетильных групп в поливиниловом спирте, % |
|---|--|--|-----------------------------|---|
| 2.44  | 40   | 4  | 5                           | 4.0   |
| 2.44  | 40   | 4  | 5                           | 4.3   |
| 2.44  | 40   | 5  | 10                          | 2.0   |
| 2.44  | 40   | 5  | 10                          | 2.5   |
| 6.98  | 25   | 5  | 10                          | 1.4   |
| 16.00   | 15   | 10   | 10                          | 0.34  |
| 16.00   | 25   | 10   | 8                           | 0.77  |
| 16.00   | 25   | 5  | 8                           | 3.97  |

продолжалась после выпадения осадка в течение 15 час. Полученный в виде тонкого белого порошка поливиниловый спирт промывался безводным этиловым спиртом до нейтральной реакции, после чего сушился до постоянного веса, сначала на воздухе, затем в сушильном шкафу при 70—75°.

При применении безводного этилового или метилового спирта омыление может быть успешно проведено при меньшем количестве серной кислоты, 5—1% по весу растворенного поливинилацетата. Например (Амер. п. 2109883), 1 кг 20%-го раствора поливинилацетата средней вязкости в абсолютном спирте нагревают до кипения с 10 г концентрированной  $H_2SO_4$ . Получающийся поливиниловый спирт количественно выпадает через час в виде тонкого белого порошка.

Количество серной кислоты может быть снижено до 1% по весу винилацетата и ниже. Содержание серы в поливиниловом спирте при этом соответственно снижается с ~0.1 до ~0.01%.

С другой стороны, предлагается (Амер. п. 2513488) применять введение воды в метиловый спирт, используемый для омыления. Так, поливиниловый спирт высокого качества получается при нагревании поливинилацетата до 60—70° с метанолом, содержащим 1—6% воды, в присутствии минеральных или органических сульфоновых кислот.

Для уменьшения расхода спирта предлагается, так же как и при щелочном омылении, обрабатывать поливинилацетат в присутствии кислот с небольшим количеством спирта, недостаточным для растворения поливинилацетата.

Поливиниловый спирт высокой чистоты может быть получен при омылении растворенного в  $CN_3OH$  поливинилацетата при помощи соответствующего катализатора до образования геля поливинилового спирта, не растворимого в воде, после чего гель промывают водой при температуре не больше 50° до освобождения его от побочных продуктов реакции и остаточного катализатора (Амер. п. 2342420).

Омыление может быть выполнено и в водной среде без добавки органического растворителя. По Фр. п. 951160, зернистый поливинилацетат, полученный путем «бисерной» полимеризации (9 кг), перемешивается с раствором  $HCl$  25%-й концентрации (10.8 кг) в течение 15—20 мин., и смесь оставляется стоять 1—3 часа. Затем при перемешивании прибавляется вода 3 раза по 3 кг и 2 раза по 5 кг. Образовавшийся поливи-

ниловый спирт отделяется и промывается спиртом. Можно также использовать тонкодисперсный поливинилацетат (Канад. п. 501622) в смеси с водой в отсутствие органического растворителя и смесь обработать небольшими порциями водного раствора  $\text{HCl}$  концентрации 20—25%. Количество безводного  $\text{HCl}$  составляет 10—30 вес. % от взятого эфира. Смесь перемешивается до образования однородного вязкого раствора, и затем в несколько приемов добавляется при перемешивании небольшое количество воды до завершения гидролиза и образования гомогенного раствора. В конце процесса смесь разбавляется водой до концентрации поливинилового спирта 5—10% и соответственно концентрации кислоты ~3—10%. Полученный раствор очищается диализом, или поливиниловый спирт осаждается добавлением спирта или ацетона.

Рекомендуется также (Амер. п. 2368810) для омыления водных суспензий поливинилацетата в присутствии серной или соляной кислот применять добавку небольшого количества хлорной кислоты или ее водорастворимых солей. Например, смесь из 480 г водной суспензии, содержащей 240 г поливинилацетата, 60 г соляной кислоты (1.18) и 10 г  $\text{NaClO}_4$  в 200 г воды, нагревается при  $70^\circ$  в течение 3 час. Получается 20.5%-й раствор поливинилового спирта, содержащего 11% ацетатных групп. При омылении в отсутствие  $\text{NaClO}_4$  получаемый поливиниловый спирт содержит 16% ацетатных групп после 12 час. омыления (способ рекомендуется также для омыления сополимеров винилацетата и кротоновой кислоты). Омыление в присутствии хлорной кислоты протекает примерно так же, как и в присутствии серной кислоты (при равной концентрации водородных ионов). Получаемый поливиниловый спирт свободен от связанного хлора. Если омыление поливинилацетата в присутствии кислот проводить под давлением в автоклаве при повышенной температуре, то образующийся поливиниловый спирт претерпевает дальнейшие видоизменения, делаясь ограниченно набухающим, и приобретает каучукообразные свойства. Такой процесс может быть осуществлен, например, следующим образом: 25 г поливинилацетата, растворенного в 50 г спирта, нагревается до температуры  $130^\circ$  в автоклаве в присутствии 1 г соляной кислоты.

Некоторые патентные предложения придают особое значение методу синтеза поливинилацетата, из которого получается поливиниловый спирт. Описывается, в частности, омыление поливинилацетата, полученного полимеризацией мономера в присутствии перокисных соединений и ангидридов кислот в отсутствие растворителей и разбавителей. Полимеризация ведется до получения продукта, не растворимого в кислородсодержащих растворителях. Например, полимеризуют винилацетат в присутствии 0.5% пербората натрия и 1% уксусной кислоты до получения полимера, не растворимого в этилацетате. Полимер омыляется для получения поливинилового спирта в присутствии соляной кислоты.

#### ПРИМЕНЕНИЕ РАСЩЕПЛЯЮЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Для омыления применяются катализаторы, обычно используемые при расщеплении жиров, например сульфокислоты жирного и ароматического ряда (сульфокислоты алкилированного нафталина и др.), а также окислы металлов ( $\text{PbO}$  и др.). Омыление поливинилацетата (и других сложных поливиниловых эфиров) с помощью указанных расщепителей имеет то преимущество, что процесс заканчивается в короткий срок и что поливиниловый спирт получается в тонкодиспергированном состоянии и легко-

растворимой форме.\* Жировые расщепители действуют как смачивающие и диспергирующие средства, и поливиниловый спирт при выливании реакционной массы в воду тотчас переходит в раствор, тогда как поливиниловый спирт щелочного омыления требует для растворения нескольких часов. Например, 100 г поливинилацетата растворяется в двойном количестве теплого спирта. К полученному раствору добавляется 120 г воды. К образовавшейся при этом эмульсии добавляется 6 г бутилнафталинсульфокислоты (которую можно применять в виде сырого продукта сульфирования бутилнафталина). Реакционная масса выдерживается в течение нескольких часов при слабом кипении до получения полностью растворимой в воде пробы. Поливиниловый спирт осаждается путем выливания реакционной массы в спирт. выпадающий в виде белой массы продукт отсасывается, промывается спиртом и высушивается в вакууме при температуре 30—40°.

По другой прописи, 120 г поливинилацетата (полученного фотополимеризацией на холоду под влиянием солнечного света) растворяется в 200 г спирто-бензола. Раствор смешивается с 8 г тонкого порошка окиси цинка и 50 г воды и нагревается до 130° в автоклаве в течение 1 часа. После этого более легколетучие части удаляются отгонкой, а оставшийся водный раствор поливинилового спирта очищается путем кипячения с животным углем (причем адсорбируется и  $ZnO$ ). Полученный после этого фильтрат представляет собой чистый раствор поливинилового спирта в воде. Скорость реакции омыления определяется концентрацией водородных ионов в реакционной среде и ее температурой. Практически очень важно, чтобы поливиниловый спирт выпадал в виде тонкодисперсного порошка, который может быть легко отделен и промыт. На степень дисперсности осаждающегося из реакционной массы поливинилового спирта влияет (кроме концентрации катализатора) величина модуля реакционной среды (отношение количества полимера к количеству растворителя) и интенсивность перемешивания. Чем больше модуль и чем интенсивнее перемешивание, тем в более дисперсном состоянии выпадает поливиниловый спирт. Практически хорошие результаты могут быть получены при модуле от 1 : 4 до 1 : 10.

Технический поливиниловый спирт (содержащий до 12% ацетильных групп) может быть получен в виде гранул (Брит. п. 708844). Для этого раствор поливинилового спирта впрыскивается и перемешивается в растворителе с температурой кипения ниже 100° или образующем с водой азеотроп, кипящий ниже 100°, например бензол, или в водный раствор диспергатора, например метил- или оксиэтилцеллюлозы. Затем растворитель удаляется отгонкой.

#### КИНЕТИКА ОМЫЛЕНИЯ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

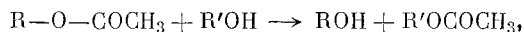
Изучение кинетики омыления поливинилацетата в присутствии  $HCl$  и  $NaOH$  служило предметом ряда исследований. При изучении этого процесса основным являлся вопрос, существует ли различие в кинетике омыления мономера (винилацетата) и его полимера. Изучалась кинетика щелочного омыления двух образцов поливинилацетата со степенью полимеризации 280 и 920 (молекулярный вес определялся вискозиметрически по Штаудингеру).\*\* Омыление производилось при двух температурах 20

\* F. Kainer. Polyvinilalkohole. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1949).

\*\* Lee, Sakurada, Z. Phys. Chem., 184A, 268 (1939).

и 40°. В качестве растворителя была использована смесь метанола и воды в соотношении 60 : 40. Скорость реакции характеризовалась путем определения количества израсходованной щелочи. Проведенное исследование показало, что для характеристики процесса омыления высокомолекулярного поливинилацетата может быть с успехом применено уравнение бимолекулярной реакции. Вычисление констант скоростей омыления поливинилацетата, мономерного винилацетата и этилацетата указало на их идентичность (в пределах ошибки опыта). Аналогичное совпадение имеет место и для энергий активации реакций. Авторы делают вывод, что длинная цепеобразная молекула поливинилацетата при щелочном омылении ведет себя подобно молекулам эфира с низким молекулярным весом (винилацетата и этилацетата).

Вопреки этим данным в другой работе \* было установлено, что омыление винилацетата происходит приблизительно в 100 раз быстрее, чем омыление этилацетата. Это расхождение объясняется тем, что Ли и Сакурада проводили омыление не в воде, а в водном метаноле. Предполагается, что в этом случае в растворе наряду с омылением имеет место обратный процесс — эфиризация за счет введения в реакционную среду метанола, причем образуется метилацетат, который затем омыляется щелочью. Таким образом, скорость реакции омыления поливинилацетата определяется скоростью (поскольку реакция омыления метилацетата также сопровождается расходом щелочи) омыления образующегося метилацетата. Поэтому не удивительно, что в среде метанола скорости омыления поливинилацетата и низкомолекулярных эфиров весьма близки по величине. Кинетика метанолиза поливинилацетата в присутствии кислых и щелочных катализаторов изучалась Минском и др.\*\* Реакция деацетилирования поливинилацетата в абсолютном метаноле рассматривалась как реакция эфирного обмена:



где ROH — поливиниловый спирт, а R'OH — метиловый спирт.

При алкоголизе поливинилацетата (в отличие от реакции эфирного обмена низкомолекулярных веществ) можно непосредственно выделить продукты реакции вплоть до степени ее протекания на 50%. Алкоголиз проводился в среде метанола, высушенного над метилатом магния и перегнанного на дистилляционной колонке. Вода в метаноле практически отсутствовала (в пределах допустимой ошибки при анализе по методу Фишера). В опытах использовался главным образом относительно низковязкий поливинилацетат (со степенью полимеризации 150—900), пересажженный из ацетона в горячую воду и высушенный до содержания в нем влаги не более 0.05—0.1%. В качестве катализаторов применялись NaOH (в виде раствора 25 г NaOH в 2500 мл сухого метанола) и HCl (пропускание сухого хлористого водорода в сухой метанол при температуре 90°). Алкоголиз осуществлялся путем растворения поливинилацетата в метаноле и нагревания раствора и введенного катализатора при энергичном перемешивании. Аналитическая методика сводилась к периодическому отбору проб, осаждению продукта в теплую воду, отмывке полимера, его высушиванию и определению в сухом продукте содержания ацетатных групп. Реакция алкоголиза очень чувствительна к слабому изменению в содержании влаги в реакционной смеси. Указанное определение глубины

\* Skrabal, Z. Phys. Chem., 185, 389 (1939).

\*\* Minsk, Priest, Kenyon, J. Am. Chem. Soc., 63, 2714 (1941).

алкоголиза можно производить лишь до степени завершенности реакции  $\sim 50\%$ , так как по мере увеличения содержания ОН-групп полимер становится все более чувствительным к действию воды и после омыления  $\sim 50\%$  ацетатных групп при осаждении уже не выделяется количественно. С целью определения расхода кислоты или щелочи во время реакции, в начале и в конце процесса алкоголиза производился отбор проб, подвергавшихся затем титрованию. Результаты типичных опытов представлены в табл. 88.

Т а б л и ц а 88

## Алкоголиз поливинилацетата

| Катализатор — кислота, $H = 0.695 \times 10^{-2}$ , температура $30 \pm 0.05^\circ$ , степень полимеризации поливинилацетата 272, концентрация полимера 0.468 моль/л |                              | Катализатор — щелочь, $H = 1.84 \times 10^{-2}$ , температура $30 \pm 0.05^\circ$ , степень полимеризации поливинилацетата 365, концентрация полимера 0.332 моль/л |                              |
|--|------------------------------|--|------------------------------|
| время реакции, мин.  | мол. % поливинилового спирта | время реакции, мин.  | мол. % поливинилового спирта |
| 4  | 4.42                         | 6.5  | 5.5                          |
| 8  | 11.27                        | 12   | 11.7                         |
| 13   | 23.19                        | 18   | 21.1                         |
| 18   | 39.33                        | 24   | 32.0                         |
| 22   | 51.30                        | 30   | 44.0                         |
| 25   | 59.22                        |  |                              |

Математическая зависимость между скоростью образования поливинилового спирта в данный момент из поливинилацетата в молях на литр в единицу времени и величиной  $m$  выражается следующим образом:

$$\frac{dy}{dt} = 2 \frac{mx_0 \sqrt{x}}{100},$$

где  $y$  — абсолютная концентрация единиц поливинилового спирта в любой момент времени (в моль/л),  $x_0$  — исходная концентрация поливинилацетата (в моль/л).

Сравнение относительных скоростей реакции осуществляется с помощью величины  $K$ , получаемой делением  $m$  на концентрацию катализатора  $H$  для щелочного и  $H^{1.22}$  для кислого катализатора (зависимость между  $m$  и  $H$  щелочи линейная, а между  $m$  и  $H$  кислоты нелинейная, превращающаяся в линейную при нанесении на график вместо  $H$  кислоты —  $H^{1.22}$  кислоты). В работе изучалось влияние различных факторов на скорость реакции: концентрации катализатора, содержания полимера в растворе, температуры реакции и молекулярного веса исходного поливинилацетата.

Исследование метанолиза показало следующее.

1. Реакция не может быть представлена простой кинетической моделью: она является автокаталитической, т. е. абсолютная скорость ее непрерывно повышается вплоть до степени завершенности процесса алкоголиза около 40%.

2. Увеличение содержания катализатора в реакционной смеси приводит к соответствующему ускорению процесса (скорость алкоголиза приблизительно пропорциональна первой степени концентрации щелочного и 1.22 степени концентрации кислого катализатора).

3. Концентрация поливинилацетата незначительно влияет на ход реакции алкоголиза при проведении его в разбавленных растворах (0.3–0.6 моль/л); с повышением содержания полимера (1 моль/л и более) скорость реакции уменьшается.

4. Величина молекулярного веса поливинилацетата практически сказывается на скорости метанолиза.

5. При повышении температуры щелочного алкоголиза на  $10^\circ$  процесс ускоряется приблизительно вдвое. При кислотном алкоголизе изменение с температурой подчиняется уравнению Аррениуса. Подстановкой величины  $K$  в уравнение Аррениуса вычисляется энергия активации, равная для кислотного алкоголиза 13.2 ккал., для щелочного алкоголиза 13.0 ккал.

В работе было подтверждено ингибирующее действие небольшого количества воды на скорость алкоголиза поливинилацетата. Однако, как показали специальные опыты, влага, попадающая из воздуха во время операций смешения компонентов и отбора проб, не оказывает существенного влияния на ход реакции. Изучение щелочного (NaOH) омыления поливинилацетата в виде дисперсии\* при  $1.6$  и  $10^\circ$  в продолжение 10 час. позволило установить, что реакция имеет второй порядок по отношению к концентрации эфира и щелочи. Кажущаяся константа скорости обратно пропорциональна радиусу частиц дисперсии. Энергия активации реакции равна 18.4 ккал. Примененная для исследования дисперсия получалась путем эмульсионной полимеризации винилацетата при нагревании при температуре  $65^\circ$  в течение 4 час. в присутствии катионного детергента (0.5% к раствору) и  $K_2S_2O_8$  (1% к мономеру).

#### ОМЫЛЕНИЕ ДРУГИХ ПОЛИВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Поливиниловый спирт может быть также получен при омылении различными методами не только поливинилацетата, но и ряда других сложных поливиниловых эфиров (Герм. п. 450280, 516966 и др.). Например, 94 ч. поливинилпропионата растворяют в 864 ч. спирта. Раствор доводится до точки кипения, и при перемешивании к нему добавляется в течение 1 часа 50 ч. NaOH в 550 ч. спирта. При этом выпадает светло-бурый эластичный продукт волокнистой структуры. Аналогичным путем могут быть омылены и другие сложные поливиниловые эфиры. Однако такая операция не имеет практического смысла. Лишь применение поливинилформиата открывает новые интересные возможности. Об омылении поливинилформиата аммиаком упоминалось выше. В отличие от поливинилацетата, который весьма стоек по отношению к воздействию воды (по данным Штаудингера, поливинилацетат при нагревании до  $180^\circ$  после 20-часового нагревания отщепляет лишь ничтожное количество уксусной кислоты, причем почти ничего не переходит в раствор\*\*), поливинилформиат легко гидролизуетеся водой при нагревании. Гидролиз ускоряется при наличии в полимере остатка мономера винилформиата, более легко разлагающегося с отщеплением муравьиной кислоты. Омыление поливинилформиата описано Ушаковым, Арбузовой и Ростовским.\*\*\* Омыление производилось

\* Okamura, Motoyama, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 57, 33 (1954).

\*\* Staudinger, Ber., 60, 1782 (1927).

\*\*\* С. Ушаков, И. Арбузова, Е. Ростовский, ЖНХ, 19, 121 (1946).



при нагревании взмученного в воде измельченного поливинилформиата. Степень омыления устанавливалась определением количества выделившейся муравьиной кислоты. Поливиниловый спирт изолировался путем испарения воды в вакууме или осаждением при добавке ацетона. В одном из описанных опытов 5 г измельченного поливинилформиата (с молекулярным весом 16 000) смешивалось с 17 г воды и нагревалось под обратным холодильником при температуре  $90^{\circ}$  в течение 16 час. Образовавшийся поливиниловый спирт полностью переходил в раствор. Получаемая при этом степень омыления составляла 87%. Для полного омыления раствор кипятился некоторое время, после чего поливиниловый спирт выделялся при добавлении к раствору ацетона. Аналогичная методика омыления поливинилформиата водой с добавкой муравьиной кислоты описана в Амер. п. 2360308. Гидролиз поливинилформиата осуществлялся при нагревании до  $98^{\circ}$  в течение 8 час. По Амер. п. 2610359, при получении поливинилового спирта из поливинилформиата 150 г исходного полимера омыляются в растворе смеси диоксана и метилового спирта с 70 мл 1.74 н. раствора метилата натрия под обратным холодильником. Через 18 час. получается 96 г поливинилового спирта с числом омыления 0.35.

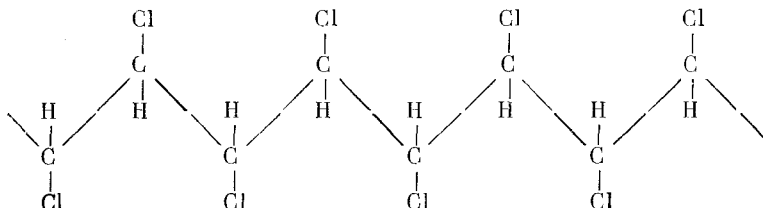
На возможность омыления аммиаком ряда других сложных поливиниловых эфиров указывалось выше.

**Омыление сополимеров.** Для получения поливинилового спирта предлагалось также осуществлять омыление сополимеров поливинилацетата с другими сложными виниловыми эфирами. Такое омыление можно осуществлять как с применением щелочных, так и кислых катализаторов. Щелочное омыление описывается применительно к сополимеру винилацетата и винилбензоата (Герм. п. 565633). Например, 50 г сополимера обрабатываются смесью 40 г безводного спирта и 140 г бензола. К смеси добавляется раствор 18 г NaOH в 100 г безводного спирта, и реакционная масса при сильном размешивании нагревается до  $70-75^{\circ}$ . Через час образуется гомогенный раствор, и реакция омыления заканчивается через 2—3 часа. Выпавший в виде тонкого белого порошка поливиниловый спирт отфильтровывается и высушивается в вакууме. Для полной очистки от солей (ацетата и бензоата натрия) поливиниловый спирт может быть растворен в воде, подвергнут диализу и снова осажден спиртом. Полученный продукт хорошо растворим в воде. Если в состав сополимера входят звенья виниловых эфиров хлорзамещенных кислот, например винилхлорацетата (хорошо омыляемого при воздействии растворов аммиака), то такие сополимеры могут быть целиком омылены в водных аммиачных растворах (Герм. п. 515780). Например, 100 г тонко измельченного сополимера винилацетата и винилхлорацетата (полученного сополимеризацией смеси мономеров в отношении 1 : 1) взмучивается в 400 г 26%-го водного раствора аммиака и оставляется стоять при обычной температуре на 3 дня при периодическом перемешивании. Омыление завершается кратковременным нагреванием до  $100^{\circ}$ , что осуществляется при пропускании острого пара. Избыток аммиака при этом отгоняется. Полученный раствор поливинилового спирта освобождается от образовавшихся аммонийных солей диализом. Поливиниловый спирт выделяется из раствора путем выпаривания воды или осаждения спиртом.

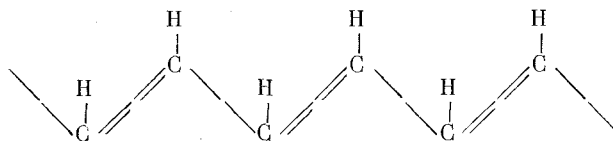
Получение поливинилового спирта из сополимера винилацетата и винилхлорацетата может быть также осуществлено путем алкоголиза в присутствии серной кислоты (Амер. п. 1939422). Алкоголиз таких сополимеров (1 : 1) в метаноле осуществляется также в присутствии HCl при температуре  $60-70^{\circ}$  (Герм. п. 565533). При этом указывается, однако, что в ре-

зультате получается сополимер винилового спирта и винилхлорацетата. Указанные процессы омыления сополимеров виниловых сложных эфиров (а также и другие их варианты, здесь не упомянутые) не имеют какого-либо практического смысла, и в технике находит применение лишь омыление поливинилацетата.

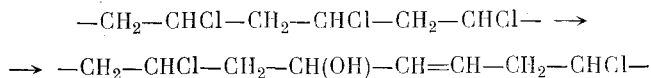
**Омыление полихлорвинила.** Полихлорвинил имеет структуру



При нагревании выше  $100^\circ$  происходит изменение цвета полимера от желтоватого до коричневого и черного. При этом происходит отщепление  $\text{HCl}$  и превращение полихлорвинила в ненасыщенный углеводород строения



Подобные же изменения происходят и при нагревании полихлорвинила с едкими щелочами и кислотами. Таким образом, при попытках омыления полихлорвинила в обычных условиях поливиниловый спирт, как правило, не образуется. Например, при шестичасовом кипячении под обратным холодильником раствора полихлорвинила в тетрагидрофуране в смеси со спиртовым раствором  $\text{NaOH}$  получается не поливиниловый спирт, а коричневый полиуглеводород состава  $\text{C}_n\text{H}_n$  с небольшой примесью хлора. Подобные результаты получались и рядом других исследователей. Коршак и Замятина при щелочном омылении полихлорвинила получили продукты, содержащие группировки, характерные для дегидратированного поливинилового спирта. Авторы указывают, что реакция омыления полихлорвинила щелочью протекает неполно и сопровождается отщеплением хлороводорода с образованием двойных связей в молекуле согласно схеме:



Однако имеются некоторые указания на то, что при применении полихлорвинила, приготовленного особым образом в специфических условиях обработки, могут быть получены полимеры, в большей или меньшей степени приближающиеся по своей структуре к поливиниловому спирту.

Например (Герм. п. 362666), 10 г полихлорвинила, полученного полимеризацией под действием света в присутствии 1% хлорида урана, нагревают с 200 мл нормального водного раствора  $\text{NaOH}$  под обратным холодильником в течение 2 час. Полученный раствор отфильтровывается от мути, и поливиниловый спирт осаждается при выливании раствора в десятикратное количество этилового спирта. Продукт выпадает в виде светлого порошка или хлопьев, растворимых в воде. Выход составляет до 90%

от теории. При этом указывается, что замещение хлора в полихлорвиниле на гидроксильную группу не удастся в отношении полихлорвинилов, полученных с перекисными инициаторами.

#### ТЕХНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

В промышленности поливиниловый спирт получается омылением поливинилацетата в присутствии как щелочного, так и кислого катализатора. Преимущественное применение находит алкоголиз (переэтерификация) в безводном метиловом или этиловом спирте.

На практике применяется почти исключительно переэтерификация поливинилацетата с метанолом. Образующийся при этом метилацетат представляет собой ценный лаковый растворитель. Поливинилацетат для омыления применяется или полученный полимеризацией в растворителе (метаноле) без выделения из раствора, или полученный суспензионной полимеризацией.

Опубликованы некоторые данные о производстве поливинилового спирта в Германии.\* Получение поливинилового спирта на заводе фирмы A. Wacker. Ges. f. Elektrochem. Ind. в Бургхаузене ведется следующим образом: 200 кг поливинилацетата растворяют в 1000 л безводного метанола в смесителе Вернера—Пфлейдерера из нержавеющей стали при нагревании до 50° в течение 4—5 час. Затем массу охлаждают до 30—45° и добавляют 100 л 1.5%-го раствора метилата натрия с последующим добавлением 150—250 л в течение 4 час. С течением времени масса делается менее вязкой и осаждается поливиниловый спирт. Смесь метанола и метилацетата отгоняется из смесителя в струе азота через сепаратор с мешком для улавливания поливинилового спирта. Конденсат содержит 45% метанола и 55% метилацетата и применяется в качестве лакового растворителя. Азот вновь используется. Содержимое в смесителе используется непосредственно, или материал поступает на дальнейшую обработку. Полученный поливиниловый спирт содержит около 1% золы.

Для применения поливинилового спирта в электротехнике ацетат натрия извлекается этиловым спиртом. Для всего цикла работы требуется около 16 час. Чем более применяют метилата натрия, тем ниже число омыления поливинилового спирта. Чем суше поливинилацетат, тем меньше требуется метилата натрия. Приблизительно применяют около 5 г метилата натрия на 1 кг поливинилацетата, причем это количество варьируется в зависимости от желаемой степени омыления продукта. На заводе J. G. Farben в Хехсте применяется как щелочное, так и кислое омыление. Для проведения щелочного гидролиза готовится 40%-й (вес.) раствор поливинилацетата в смеси растворителей, состоящей из 60% метанола и 40% метилацетата. На 100 мол. полимера добавляют 1—2 мол. NaOH, растворенного в метаноле. Реакция гидролиза заканчивается после кипячения в течение 10—15 мин. Чрезвычайно вязкий реакционный раствор смешивают с достаточным количеством воды для получения 8%-го раствора поливинилового спирта в воде, и органические растворители удаляются перегонкой. Для очистки раствора добавляется кизельгур, и 8%-й раствор подвергают фильтрованию. Поливиниловый спирт применяется для дальнейшей переработки в виде раствора.

При кислом гидролизе готовится 15%-й (вес.) раствор поливинилацетата в смеси растворителей, состоящей из 60% метанола и 40% ме-

\* H. G i b e l l o. Les Vinyliques d'aujourd'hui. Dunod. Paris, стр. 111 (1953); K l i n e, Mod. Plast., 23, 165 (1946); K o r b a n k, Chem. Techn., 9, № 2, 67 (1957).

тилацетата. К раствору добавляется серная кислота (0.5 мол. на 100 мол. поливинилацетата), и смесь кипятится с обратным холодильником в течение 24 час. Затем она охлаждается, выпавший поливиниловый спирт центрифугируется, промывается метанолом, нейтрализуется разбавленным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , промывается и высушивается в вакууме. Поливиниловый спирт получается в виде очень тонкого порошка. Смесь растворителей раз-

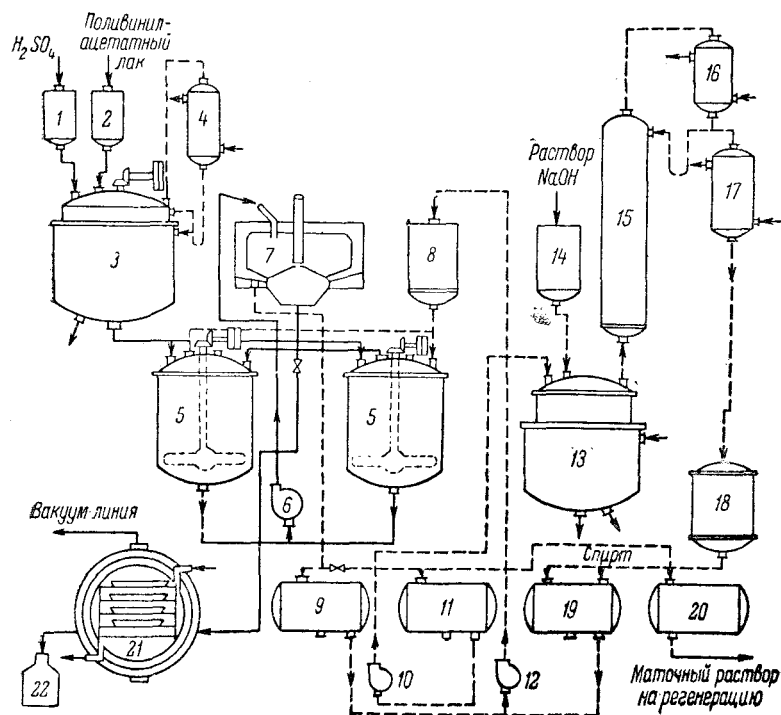


Рис. 52. Схема производства поливинилового спирта.

1 — мерник серной кислоты; 2 — мерник поливинилацетатного раствора; 3 — раствор для омыления; 4 — обратный холодильник; 5 — лавер; 6 — насос для суспензии поливинилового спирта; 7 — центрифуга с нижней выгрузкой; 8 — мерник для спирта; 9 — сборник оборотного спирта; 10 — насос для спирта; 11 — сборник для загрязненного спирта; 12 — насос для загрязненного спирта; 13 — куб для перегонки спирта; 14 — мерник для щелочи; 15 — ректификационная колонка для спирта; 16 — дефлегматор; 17 — холодильник; 18 — приемник для спирта; 19 — сборник для спирта; 20 — сборник для маточного раствора; 21 — вакуум-сушилка; 22 — тара для поливинилового спирта.

деляется перегонкой и возвращается в систему. Поливиниловый спирт, приготовляемый кислым гидролизом, применяется в клеях, смазочных веществах и проклейках.

Поливиниловый спирт, приготовляемый щелочным гидролизом, предпочитается для производства поливинилацетатов, идущих на безосколочное стекло, для избежания окрашивания продукта, вызываемого остатками серной кислоты.

Аппаратурная схема производства поливинилового спирта представлена на рис. 52.\*

\* Э. И. Барг. Технология синтетических пластических масс. Госхимиздат Л., стр. 298 (1954).

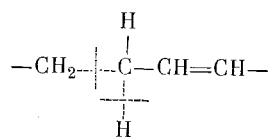
Реакция омыления поливинилацетата осуществляется в котле реактора 3), изготовленном из кислотоупорной стали (или эмалированном). Реактор снабжен рубашкой (для подогрева смеси паром или охлаждения холодной водой), обратным холодильником и пропеллерной мешалкой. Раствор поливинилацетата в спирте и катализатор (спиртовой раствор кислоты или щелочи) поступают в реактор самотеком из весовых мерников (1) и (2). Процесс осуществляется при температуре кипения смеси или при более низкой температуре в течение 8—20 час. (в зависимости от температуры и количества катализатора). По достижении определенной степени омыления (около 60%) продукт реакции начинает осаждаться в виде тонкого порошка. При получении обычных типов технического поливинилового спирта реакция продолжается до содержания остаточных ацетильных групп 1—2,5 мол. %. По завершении реакции выпавший поливиниловый спирт отфильтровывается и отжимается на центрифуге (7), затем многократно промывается (от катализатора и растворимых побочных продуктов реакции) спиртом в лавере (5). Отмытый порошок подвергается сушке в полочной вакуум-сушилке (21) или другом сушильном аппарате при температуре 45—60°. Маточный раствор содержит спирт, этилацетат, уксусную кислоту, серную кислоту (или другой катализатор). Этот раствор подвергается рекуперации. Содержащийся в смеси этилацетат можно омылить щелочью и регенерировать спирт и уксусную кислоту (в виде ацетата натрия). Эти операции производятся в перегонном кубе (13), с ректификационной колонкой (15), снабженной дефлегматором (16) и соединенной с холодильником (17). Щелочь поступает в куб через мерник (14). Чистый спирт через приемник (18) поступает в сборник (19). Спирт для ректификации подается в перегонный куб из сборника (11).

Кроме обычных методов регенерации растворителей в производстве поливинилового спирта путем нейтрализации кислотности и ректификации, предлагается также [Яп. п. 240 (1954)] маточную жидкость, содержащую спирт и другие растворители, подвергнуть перегонке с пропусканием паров через катионообменную смолу для удаления альдегидных и других примесей и затем направлять в ректификационную колонку.

#### СТАРЕНИЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ И ИХ СТАБИЛИЗАЦИЯ

При хранении и эксплуатации полимеров наблюдается в большей или меньшей степени их старение, характеризующееся изменением механической прочности, диэлектрических свойств, окраски, прозрачности и др. Основной причиной старения являются воздействие тепла, света, окисление кислородом воздуха, а также влияние механических воздействий, ультразвуков, различных излучений ( $\gamma$ -лучи и др.). Воздействие кислорода интенсифицируется под влиянием света и тепла, однако нагревание и свет могут непосредственно воздействовать на структуру макромолекулы. Склонность полимеров к старению определяется различными обстоятельствами, в частности молекулярным весом, ненасыщенностью, наличием полярных заместителей и др. Влияние молекулярного веса сказывается в том отношении, что в более высокомолекулярных соединениях термические, световые и окислительные процессы протекают с большей интенсивностью, что обнаруживается, например, на различных по среднему молекулярному весу фракциях одного и того же полимера, не отличающихся друг от друга по химическому составу. Наибольшей реакционной способностью по отношению к кислороду обладают полимеры, содержащие изо-

лированные двойные связи в молекуле. Наличие изолированной двойной связи в молекуле ослабляет силы взаимодействия между С—С и С—атомами в  $\alpha$ -метиленовой группе вследствие выигрыша в энергии сопряжения, обусловливаемого образованием аллильного радикала при разрыве связей С—С или С—Н в  $\alpha$ -положении



Многие полимеры, содержащие двойную связь в главной цепи, окисляются уже при комнатной температуре, тогда как насыщенные полимеры начинают окисляться лишь при температуре выше 100°. Однако при непосредственном температурном воздействии в отсутствие кислорода, сопровождающемся деполимеризацией, различие между ненасыщенными и насыщенными полимерами выявляется в меньшей степени. При нагревании и окислении полимеров наблюдается также наряду с окислительной деструкцией, связанной с разрывом молекулярных цепей, структурирование и образование разветвленных структур и различных продуктов распада. Окисление высокополимеров при тепловом старении представляет собой цепной свободно-радикальный процесс, в котором основную роль играет иницирование — образование начальных активных центров. Прямым доказательством такого характера процесса окисления полимеров является так называемый эффект последствия света в течение длительного времени после прекращения облучения. Скорость реакции присоединения кислорода к полимеру возрастает в значительной степени после предварительного облучения полимера по сравнению со скоростью чисто термического его окисления. Энергия активации окислительных процессов для большинства ненасыщенных углеводородных полимеров равна 22.6 ккал./моль. Боковые ненасыщенные (винильные) группы не играют такой роли в окислительных процессах, как двойные связи в главных цепях, как при термических воздействиях, так и при действии ультрафиолетового излучения,\* однако они играют большую роль в процессах бескислородного термического структурирования (при температуре 100—200°). Помимо двойных связей, на окисление полимеров оказывают также влияние наличие и характер заместителей в цепи. Наличие метильной группы в цепи\*\* (у углеродного атома, примыкающего к двойной связи) в большей степени содействует окислению, чем фенильная и карбонильная группы, хлор и цианид. Метильные группы ускоряют также окисление насыщенных полимеров.

На рис. 53 представлены кинетические кривые окисления полимеров различной структуры. Как видно из приведенных кривых, поливиниловый спирт принадлежит к относительно легко окисляемым полимерам. Образовавшиеся при присоединении кислорода стабильные перекиси подвергаются затем распаду с образованием активных центров. Указанный характер окислительных процессов делает особо важным влияние тормозящих процесс примесей-ингибиторов. Ингибиторы, как правило, не препятствуют присоединению кислорода к полимеру, но связывают образующиеся при распаде стабильных перекисей активные центры — перекисные

\* Б. Догадкин, Н. Соболев, ЖФХ, 26, 72 (1952).

\*\* Mesrobian, Tobolsky, J. Polymer Sci., 5, 463 (1947).

радикалы. Поэтому при окислении полимеров в присутствии ингибиторов возникают индукционные периоды. При наличии ингибитора образующийся перекисный радикал  $\text{ROO}\cdot$  стабилизируется за счет водорода ингибитора, а не за счет водородного атома полимера (так как водород ингибитора является более подвижным вследствие малой энергии активации отрыва). Отличающийся малой реакционной способностью радикал ингибитора способен только рекомбинировать с другими радикалами, имеющимися в системе, но не может оторвать атомы водорода от цепи полимера. Ингибитор проявляет тем большую активность, чем более подвижен содержащийся в нем водород и чем меньше активен образующийся при отрыве этого водорода радикал молекулы ингибитора. Наиболее эффективные ингибиторы относятся к соединениям фенольного характера и ароматическим аминам (фенолы, в частности, вступают в реакцию со стабильными перекисями полимеров и тем самым исключают возможность их участия в иницировании окисления).

Большое значение для защиты полимеров от окислительной деструкции, интенсифицируемой тепловыми и световыми воздействиями, имеет равномерность распределения ингибитора по всей массе полимера, так как вследствие большой вязкости среды ингибиторы способны образовывать пересыщенные растворы (что является причиной их легкой миграции к поверхности) и обладают малой скоростью диффузии (коэффициент диффузии ингибиторов в полимерах примерно на порядок ниже, чем в жидкостях). С другой стороны, некоторые примеси, например такие, как соли металлов переменной валентности — Fe, Cu, Mn и др., часто содержащиеся в полимерах, катализируют процессы их окисления, увеличивая скорость распада стабильных перекисей. Таким образом, почти все свободные и связанные примеси, входящие в состав полимеров, принимают то или иное участие в химических реакциях, развивающихся при старении полимеров.

Световое старение полимеров отличается некоторыми характерными особенностями. По Эйнштейну, свет частоты  $\nu$  имеет квант энергии

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda},$$

где  $h$  — постоянная Планка.

Таким образом, каждой частоте отвечает определенное количество энергии соответствующего фотона, пропорциональное частоте и обратно пропорциональное длине волны света. Основным закон фотохимии гласит, что энергия лучеиспускания только в том случае может действовать на какое-либо тело, если оно способно поглощать свет, а поглощение всегда происходит отдельными квантами в каждой молекуле. Если длина волны падающего света достаточно коротка (например, 3100 Å), то энергии фотона достаточно, чтобы вызвать разрыв цепи макромолекулы,

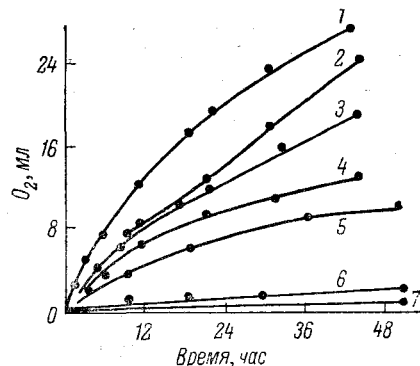


Рис. 53. Присоединение кислорода различными полимерами при 130°.

1 — полигексаметиленсебацатамид; 2 — поливиниловый спирт; 3 — поливинилхлорид; 4 — полигексаметиленадипинамид; 5 — полигексаметиленадипинамид закаленный; 6 — полиметилметакрилат; 7 — полистирол.  $\text{O}_2$  — количество присоединенного кислорода (в мл).

совершенно независимо от температуры полимера и содержания в окружающем воздухе кислорода и водяных паров. Если длина волны падающего света слишком велика и энергии, доставляемой фотоном, недостаточно для разрыва макромолекулы (например, 3880 Å), то степень деструкции макромолекулы будет зависеть от содержания кислорода и водяных паров в окружающем воздухе. Эти выводы согласуются с термохимическими данными о величине энергии, необходимой для деструкции молекулы. Для расщепления С—О связи требуется энергия порядка 80 ккал./моль, а для С—С связи ~91 ккал./моль.\* Энергия фотона длины волны 3100 Å соответствует 92 ккал./моль, тогда как фотон длины волны 3880 Å несет энергию 74 ккал./моль. По современным данным, непосредственное разрушение полимера может произойти при облучении короткими ультрафиолетовыми лучами до 3400 Å.

Следует иметь в виду, что обычное оконное стекло практически пропускает все лучи с длиной волны свыше 3800 Å и задерживает все лучи до 3000 Å, так что непрозрачность к особенно опасным лучам достаточно удовлетворительна. Непрозрачность оконных стекол к ультрафиолетовым лучам зависит от содержащегося в них железа и возрастает пропорционально увеличению его содержания.\*\*

Характер процесса окисления в первую очередь определяется спектром света, которым облучается полимер. Концентрация стабильных перекисей при световом старении не оказывает заметного влияния на скорость окисления полимера, тогда как при тепловом старении скорость реакции находится в прямой зависимости от концентрации перекисей. Световое окисление, как уже указывалось, характеризуется значительным эффектом последствия, что объясняется накоплением при облучении в полимере активных центров, которые проявляют свою активность и после прекращения облучения. Для уменьшения явления светового старения полимеров применяется введение в состав полимера различных веществ-противостарителей, обладающих свойством поглощения света или связывающих активные центры, возникающие в полимере при действии света. Следует иметь в виду, что в некоторых случаях противотеплостарители и противосветостарители могут сенсibilизировать полимеры к действию света. Последнее обстоятельство может возникать вследствие сопряженного окисления. Отмечено, например, фотосенсibilизирующее действие таких противостарителей, как динафтиламин, алдоль-α-нафтиламин, дигретичный бутилгидрохинон и др.\*\*\* Сильным поглощением света обладают фенантрен, антрацен, хинон, глицерин, азобензол, α-нафтохинон, салол и др.\*\*\*\* Степень защитного действия противосветостарителей, однако, в сильной степени зависит от природы полимера. Вещества, защищающие от светостарения одни полимеры, не оказывают такого действия в отношении других.

**Термическая деструкция.** В отсутствие света и кислорода может иметь место чисто термическая деструкция полимера. Уменьшение степени полимеризации поливинилового спирта наблюдается уже при термической обработке его водных растворов (Амер. п. 2581987). Например, 50 г поливинилового спирта со средним молекулярным весом 29 000 в 1200 мл водного раствора нагревается до 120°, после чего раствор разводят водой

\* Wieche, Z. Electrochem., 54, 32 (1950).

\*\* Rasithel, Kunstst., 44, 281 (1954).

\*\*\* Ю. Зуев, А. Кузьминский, ДАН СССР, 90, 1063 (1953).

\*\*\*\* Bondy, Rev. Gen. Caout., 2, 106 (1934).



о 1400 мл, затем нагревание продолжается в течение часа до  $230^{\circ}$ , и раствор выдерживается при этой температуре в течение  $1\frac{1}{2}$  час. После такой обработки раствор охлаждается в течение 3 час., фильтруется, и поливиниловый спирт осаждается выливанием в ацетон. Получается 36 г поливинилового спирта со средним молекулярным весом 15 200. При увеличении времени нагревания до 24 час. наблюдается постепенное уменьшение среднего молекулярного веса до 7500, причем выход уменьшается до 15 г. Продукт может быть разделен на фракции путем обработки водного раствора увеличивающимся количеством ацетона.

Механические воздействия также могут вызвать чисто механическую или механически активированную окислительную деструкцию. Такие методы обработки полимера, как размалывание, вальцевание и т. д., могут привести к прямому разрыву валентных связей молекулярных цепей. Образующиеся при этом свободные радикалы, реагируя с ингибиторами, могут зафиксировать акт деструкции, либо вызвать процесс структурирования путем реакции с двойными связями. Кроме того, механическая деформация полимера приводит к значительным перемещениям участков близких молекул и новому расположению реактивных пунктов, обеспечивающему протекание взаимодействий, невозможных до такой деформации.

Действие ультразвукового поля на высокополимеры ведет к значительному и необратимому уменьшению вязкости растворов (например, поливинилацетата и поливинилового спирта). Влияние озвучивания может объясняться: \* 1) действием образующегося  $O_3$ , 2) образованием радикалов ОН и 3) прямым действием микроскопических искорок, возникающих в кавитационных пузырьках. Последний механизм представляется более вероятным. Ультразвуковая деполимеризация может вызываться механическими напряжениями или иметь термическую или электрическую природу. Действие ультразвуковых волн усиливается, если озвучивание производится при одновременном наложении электрического поля ( $E=1600$  в/см). Исследование кинетики деполимеризации показало, что реакция мономолекулярна. Имеется «пороговое» значение мощности ультразвукового поля, ниже которого деполимеризация не наблюдается. Водный раствор поливинилового спирта (с молекулярным весом 70 000), подвергнутый действию ультразвуковых волн, \*\* снижает вязкость. При этом снижение вязкости достигает определенной степени через 90—120 мин., после чего дальнейшее снижение вязкости прекращается, что указывает на то, что дальнейшая деполимеризация уже не имеет места. После обработки ультразвуковыми волнами полидисперсная система становится более однородной.

Влияние атомной радиации на полимеры \*\*\* зависит главным образом от природы атомной радиации. Так, заметное воздействие на полимеры оказывают  $\alpha$ -частицы, электроны, протоны, медленные и быстрые нейтроны, позитроны. Ускоренные электроны могут обладать энергией около 1 млн электроновольт.  $\alpha$ -излучение, например, во время прохождения через полимер теряет энергию главным образом вследствие взаимодействия с наружными электронами встреченных атомов, вследствие чего проход лучей через полимер может вызвать явление диссоциации и ионизации. Подобно  $\alpha$ -лучам ведут себя протоны и нейтроны с весьма незначительной разницей. Электроны ( $\beta$ -лучи) обладают меньшей ионизи-

\* Renaud, J. Chim. Phys. et Phys. Chim. biol., 52, 367 (1955).

\*\* Sata и др., Kolloid., Z., 121, 46 (1951).

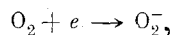
\*\*\* Colombo, Materie Plastiche, 20, 660 (1954).

рующей способностью по сравнению с  $\alpha$ -лучами. Нейтроны вследствие нулевого электрического заряда взаимодействуют только с электронами на периферии атомов, с которыми сталкиваются, и поэтому их действие главным образом проявляется лишь при ударе о ядро атома. При этом могут происходить настоящие ядерные реакции, сопровождаемые атомной трансмутацией. Ядро, захватившее нейтрон, испускает  $\gamma$ -лучи с высокой энергией. Если удар нейтрона при столкновении с ядром не сопровождается захватом нейтрона, то часть кинетической энергии нейтрона передается атому, остающемуся в своем первоначальном положении. Этими атомами обусловлена большая часть химико-физического эффекта, вызываемой бомбардировкой нейтронами, и образование свободных радикалов.

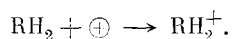
$\gamma$ -лучи вызывают освобождение электронов при их воздействии на полимеры, в которых возникают три различных процесса: фотоэлектрический эффект, эффект Комптона и образование пары электрон-позитрон.

$\gamma$ -лучи отличаются повышенной способностью к прониканию в полимеры, и вызываемое ими воздействие весьма значительно изменяет свойства полимера. Частицы  $\alpha$ , протоны, нейтроны и осколки расщепления (которые могут быть ядрами легких и тяжелых атомов) обладают незначительной способностью к прониканию, и их действие объясняется только модификацией весьма тонкого поверхностного слоя полимера.

В твердом полимере возбуждение молекулы означает переход электронов с низкого (заполненного) уровня на более высокий (незаполненный) уровень. Процессы, происходящие под действием излучения, в большей или меньшей степени зависят от наличия в полимере растворенного кислорода или других веществ, оказывающих «защитное» или «усиливающее» влияние при действии излучения. Эти посторонние вещества могут обуславливать наличие соответствующих электронных уровней для захвата и освобождения электронов. Например, для кислорода, который является акцептором электронов, процесс описывается уравнением



а для донора электронов\*



Если принять во внимание, что для разрыва связи C—C или C—H достаточно сравнительно небольшого количества энергии (несколько десятков электронов-вольт), можно понять, что действие радиации может чрезвычайно легко разрушить атомные связи между молекулами полимера с образованием свободных радикалов, которые при благоприятных условиях могут реагировать между собой и с цепями полимера и образовывать поперечные связи, что влечет за собой изменение физических и химических физических свойств высокополимеров. При обработке атомной радиацией большого числа различных полимеров путем бомбардировки нейтронами и  $\gamma$ -лучами из атомного котла было выяснено,\*\* что все облученные полимеры обнаруживают более или менее ясно выраженное потемнение при продолжительном воздействии радиации. Некоторые из них, например фторированные полимеры, обнаруживают заметное разложение с выделением фтора, причем полимеры, содержащие, кроме фтора, хлор, выделяют небольшое количество HCl.

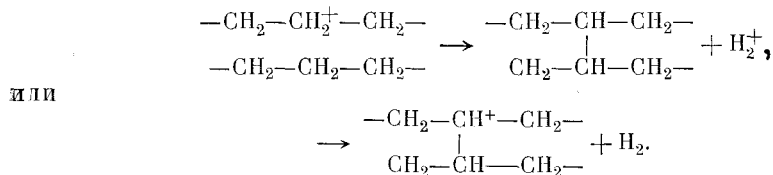
\* Weiss, J. Polym. Sci., 29, 425 (1958).

\*\* Sisman, Bopp. Atomic Energy Comm. ORNJ, докум. 927 (1951).

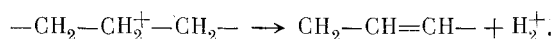
Таким образом, явления, возникающие в различных полимерах под влиянием облучения, обусловленные ионизацией или электронным возбуждением, могут быть суммированы следующим образом:

- 1) образование ионизированной или возбужденной молекулы;
- 2) деструкция ионизированной молекулы с выделением водорода или низших углеводородов (метан, этан и др.);
- 3) изменение структуры цепи;
- 4) образование свободных радикалов путем расщепления макромолекулы или отщепления атома водорода;
- 5) миграция образовавшихся радикалов;
- 6) замещение радикалов;
- 7) выделение водорода;
- 8) образование двойных связей;
- 9) гидрирование двойных связей;
- 10) образование поперечных связей путем рекомбинации свободных радикалов.\*

Для образования поперечной связи необходимо, чтобы атомы углерода различных цепей были расположены достаточно близко друг к другу (расстояние  $\sim 1.54 \text{ \AA}$ ). Однако при действии излучения, дающего очень высокую плотность ионизации, вероятность появления большого числа свободных радикалов, первично образовавшихся из соседних углеродных атомов, крайне мала. Для объяснения наблюдаемой при опыте скорости сшивания предполагается, что электрон или экзитон может довольно свободно перемещаться вдоль полимерной цепи. Когда ионизированный участок окажется достаточно близко к атому углерода, способному образовать поперечную связь, выделяется  $\text{H}_2$  или  $\text{H}_2^+$  и возникает мостик



Двойная связь образуется по аналогичному механизму



Образующийся молекулярный ион водорода может нейтрализоваться при взаимодействии со свободным электроном. Атомарный водород может присоединиться к двойным связям или рекомбинировать с образованием молекулярного водорода.

В порядке снижающегося сопротивления действию атомной радиации полимеры могут быть расположены в следующий ряд:

- 1) фурановые и фенольные смолы с неорганическими наполнителями;
- 2) полистирол;
- 3) модифицированный полистирол;
- 4) анилинформальдегидные смолы, поливинилкарбазол;
- 5) полиэтилен, нейлон;
- 6) полиэферы с неорганическими наполнителями;
- 7) полиэферы без наполнителей;
- 8) фенольные смолы с целлюлозным наполнителем;

\* S b r o l l i, *Materie Plastice*, 21, 773 (1955).

- 9) меламиновые смолы;
- 10) фенольные смолы без наполнителя;
- 11) полихлорвинил, поливинилацетат;
- 12) целлюлоза, производные казеина, метилметакрилат, политетрафторэтилен и другие фторированные полимеры.

Таким образом, поливинилацетат принадлежит к наименее стойким по отношению к атомной радиации полимерам.

Очевидно, что стабильность к атомной радиации обусловлена присутствием бензольного кольца в полимере, так как оно характеризуетесь весьма высокой стойкостью. Напротив, фторированные полимеры, отличающиеся весьма высокой теплостойкостью и химической стойкостью, наименее стойки к атомной радиации и обнаруживают сильную деструкцию и разложение.

Механизм воздействия атомной радиации на полимеры еще недостаточно ясен. Предполагается, что атомная радиация вызывает выделение атома водорода из цепи вследствие разрушения некоторых связей C—H. Кроме связи C—H, атомная радиация может вызывать разрушение связей C—C, которое у некоторых полимеров (например, поливинилацетат) происходит с большой легкостью. Поливиниловый спирт под действием атомной радиации связывается поперечными связями, что также объясняется выделением водорода из цепи вследствие разрушения C—H связей с образованием свободных радикалов, способных мигрировать вдоль цепи и образовывать поперечные C—C связи.\*

Интересно, что такие полимеры, как политетрафторэтилен и полиизобутилен, при аналогичной обработке не связываются поперечными связями, так как у них C—C связи главных цепей разрушаются при облучении быстрее, чем C—H связи.

Сшивание цепей поливинилового спирта наблюдается также под действием  $\gamma$ -излучения ( $Co^{60}$ ) в водных растворах концентрации  $>1\%$ . В растворах концентрации  $<0.03\%$  в присутствии воздуха происходит деструкция.\*\*

Добавка в раствор тиомочевины, фенилэтиламина,  $\epsilon$ -меркаптоэтанола препятствует гелеобразованию.

По приводимым в литературе экспериментальным данным,\*\*\* можно сделать вывод, что все полимеры, подвергнутые при нормальной температуре действию атомной радиации, обнаруживают более или менее ясно выраженное снижение их эластичности (предел упругого удлинения, предел прочности на сжатие) и возрастание жесткости.

Представляет значительный интерес исследование свойств полимеров в процессе их облучения, в частности изучение воздействия ионизирующих излучений на протекание кинетических процессов, например механической релаксации и др. Такое изучение было выполнено Лазуркиным и Мокульским.\*\*\*\* Полимеры подвергались облучению в ядерном реакторе. При сравнении механических свойств образцов полимеров, находящихся в поле излучения, со свойствами исходных и облученных полимеров наблюдались обратимые радиационно-механические эффекты, состоявшие во временном обратимом изменении механических свойств. Эти изменения возникают и наблюдаются в процессе облучения и исчезают при его прекращении.

\* Charlesby, *Plastics* (London), 18, 70, 142 (0000); *Nature*, 171, 167 (1953).

\*\* Charlesby и др., *J. Chim. Phys. et Phys. Chim. biol.*, 52, 699 (1955).

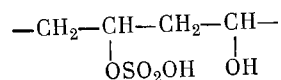
\*\*\* *Nucleonics*, 11, 13 (1953); *J. Appl. Phys.*, 24, 666 (1953).

\*\*\*\* Ю. Лазуркин, Н. Мокульский, Докл. ОХН АН СССР, февраль 1959 г.

ращении. В процессе облучения ускоряется протекание релаксационных процессов и изменяются главным образом кинетические релаксационные характеристики — скорость релаксации и др., падает прочность, возрастают разрывные удлинения. В некоторых случаях эти эффекты очень велики. Ускорение релаксационных процессов наблюдается во всех полимерах независимо от характера необратимых радиационно-химических изменений (сшивание, деструкция).

Основная идея объяснения этих явлений, даваемая авторами, заключается в том, что облучение изменяет характер распределения молекул по энергиям, внося в него избыточное по сравнению с равновесным количество молекул, обладающих большими кинетическими энергиями, превышающими энергию активации. Такой механизм должен приводить к ускорению ряда кинетических процессов.

**Стабилизация поливинилового спирта.** В зависимости от катализатора, примененного при омылении поливинилацетата, поливиниловый спирт может содержать различные трудноудаляемые примеси, связанные с макромолекулами адсорбтивно или прямыми химическими связями. Так, при омылении в присутствии серной кислоты образуются кислые сернокислые эфиры поливинилового спирта



Эти эфиры при хранении поливинилового спирта, при его переработке или в процессе эксплуатации изготовленных из него изделий легко отщепляют серную кислоту, способствующую его деструкции (дегидратация с образованием двойных связей, простых эфирных связей и др.). Некоторые кислоты (фосфорная, хлорная, хлоруксусная) таких нестойких эфиров не образуют. Соляная кислота, возможно, образует продукт присоединения, обуславливающий пожелтение поливинилового спирта. Заметное содержание едких щелочей также может повести к деструкции поливинилового спирта. Возникающие в цепи поливинилового спирта изолированные двойные связи, как указывалось выше, являются наиболее поддающимися действию кислорода.

Для увеличения стабильности поливинилового спирта применяются повторные спиртовые его промывки. Рекомендуется проводить промывки (для поливинилового спирта кислотного гидролиза) с добавкой небольшого количества щелочей. Хорошо отмытый и стабилизированный поливиниловый спирт должен выдерживать специальное испытание на термостабильность (нагревание при температуре 135° в течение 16 час. без потери растворимости в воде и окрашивания). Однако стабилизация затрудняется тем, что при спиртовой промывке спирт, содержащий некоторое количество щелочи, не проникает внутрь частичек поливинилового спирта, не извлекает свободной кислоты и не обеспечивает нейтрализации кислых эфирных групп.

В связи с указанным предлагается (Амер. п. 2356282) проводить стабилизацию поливинилового спирта путем его обработки в ванне, содержащей спирт (метиловый, этиловый), воду и щелочь (NaOH, KOH). Количество воды должно быть таково, чтобы, обеспечивая некоторую набухаемость поливинилового спирта в промывочной водно-спиртовой смеси, оно не вызывало слипания его частиц. Верхним пределом содержания воды в промывной ванне является 35% (обычно 10—20%). Необходимая щелочность ванны достигается добавлением водного раствора NaOH или KOH.

а также  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Щелочность высушенного поливинилового спирта выражается числом миллилитров 0.01 н.  $\text{NaOH}$ , эквивалентным щелочи, содержащейся в 100 г поливинилового спирта. Это число легко определяется нейтрализацией раствора 5 г поливинилового спирта в 200 мл воды при титровании 0.01 н.  $\text{HCl}$  в присутствии бромфенолблау и умножением полученного числа на 20. Для достижения необходимой стабильности поливинилового спирта его щелочность должна находиться в определенных пределах. При слишком высокой щелочности продукт окрашивается (при тепловом испытании) в шоколадно-коричневый цвет; если щелочность мала, поливиниловый спирт окрашивается в красновато-бурый цвет. Ванна во время стабилизации поддерживается при комнатной температуре. Время, потребное для обработки, зависит от ряда переменных факторов, а именно: от содержания воды в ванне, температуры и щелочности ванны, эффективности перемешивания и от свойств поливинилового спирта (степени пористости, размеров и конфигурации его частиц, растворимости поливинилового спирта, зависящей от характера и процента остаточных эфирных групп, и даже от молекулярного веса). Необходимое для стабилизации время устанавливается контрольными опытами. Щелочность высушенного поливинилового спирта определяется: 1) содержанием щелочи в промывной смеси, которую частицы поливинилового спирта захватывают (после фильтрации или центрифугирования) при поступлении в сушилку; 2) количеством захватываемой жидкости; 3) количеством свободной кислоты, не подвергшейся нейтрализации.

Процесс контролируется таким образом, чтобы высушенный поливиниловый спирт имел щелочность между 80 и 100. Например, 100 г (на сухой вес) поливинилового спирта с содержанием 67 г остаточного метанола и 0.3 г серной кислоты суспендируют в смеси 358 г метанола и 75 г воды. К полученной суспензии добавляют водный раствор  $\text{NaOH}$  в количестве близком к необходимому для нейтрализации ванны (с применением бромфенолблау в качестве индикатора). Затем (на основании данных титрования образца, взятого из ванны) добавляют дальнейшее количество щелочи для доведения щелочности до 15—20 (т. е. обработанная дополнительным количеством щелочи ванна должна требовать добавки 15—20 мл 0.01 н.  $\text{HCl}$  для полной нейтрализации).

Стабилизация поливинилового спирта в ванне продолжается 1 час после чего поливиниловый спирт отделяется центрифугированием и высушивается при температуре 80—90°. Высушенный поливиниловый спирт имеет щелочность 85, он бесцветен, полностью растворим в воде и выдерживает без изменений нагревание до 135° в течение 16 час.

Условия обработки различными щелочами поливиниловых спиртов полученными методами кислого омыления, могут варьироваться в широких пределах. Принципиальный смысл всех таких операций остается, естественно, неизменным и сводится к нейтрализации содержащихся в поливиниловом спирте кислотных групп (в составе адсорбированных примесей или кислых эфиров) и введению некоторого количества свободной щелочи, достаточного для нейтрализации кислотных групп, редуцирующихся при расщеплении сложноэфирных связей (например, кислого сернокислого эфира, винилового спирта). Удаление остаточной уксусной кислоты из поливинилового спирта, полученного путем кислого или щелочного гидролиза достигается, например, нагреванием его при температуре 90° с 15%  $\text{H}_2\text{O}$ , для того чтобы придать поливиниловому спирту свойство не растворимости в холодной воде. Полученный таким образом продукт погружается затем в 1%-й водный раствор  $\text{NaOH}$  на 5 час. при комнатной

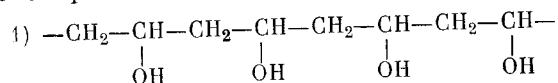
температуре, промывается водой и высушивается (Яп. п. 176246). Для получения поливинилового спирта, стойкого при высокой температуре, продукт, полученный в результате щелочного омыления (1 кг) и содержащий ~ 40 г уксуснокислого натрия, обрабатывается 11.1 г  $Al_2(SO_4)_3$  в воде или метилом спирте и высушивается. Такой продукт не изменяет своего цвета при нагревании в течение 10 мин. при температуре  $240^\circ$ .

Хорошо отмытый и стабилизированный поливиниловый спирт является достаточно устойчивым по отношению к воздействию тепла и света. В связи с этим введения специальных противотепло- и противосветостарителей при переработке поливинилового спирта в обычно изготавливаемые из него изделия, как правило, не требуется.

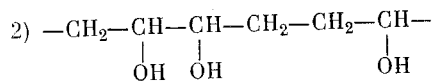
Для стабилизации частично омыленных поливинилацетатов (и их сополимеров) рекомендуется введение небольшого количества фосфорноватистой кислоты (Амер. п. 2516980).

### ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Герман и Генель,\* получив в результате кислотного или щелочного гидролиза спиртового раствора поливинилацетата не растворимый в спирте остаток, подвергли его после очистки элементарному анализу и установили его состав, отвечающий формуле  $(CH_2CHON)_n$ . Получив при нагревании этого продукта с уксусным ангидридом и хлористым ацетилом поливинилацетат (а также наряду с этим эфиры кротоновой, олеиновой, алейритиновой, триоксистеариновой, гликолевой и бензойной кислот), они установили его природу как поливинилового спирта. Они же сообщили, что при воздействии гипойодида натрия на поливиниловый спирт образуется йодформ. Исходя из общих представлений о структуре поливинилацетата, Штаудингер представил структуру поливинилового спирта в виде звеньев мономера, соединенных первичной химической связью. Для строения поливинилового спирта были предложены две формулы:



т. е. структура 1,3-гликоля (или так называемая «голова к хвосту»);



т. е. структура 1,2-гликоля (или так называемая «голова к голове»).

Штаудингер считал возможным насыщение конечных валентностей путем замыкания высокомолекулярных колец. Изучая окисление поливинилового спирта перманганатом калия в водном растворе и концентрированной азотной кислоте, Штаудингер установил, что в первом случае получается небольшое количество щавелевой кислоты, а во втором — щавелевая кислота со следами янтарной. Исходя из этого, он пришел к выводу о наибольшей вероятности первой формулы (так как щавелевая кислота может образоваться при окислении 1,3-гликоля, но не 1,2-гликоля).

Марвел и Денун\*\* также осуществляли окисление поливинилового спирта азотной кислотой. Для этого они применяли поливиниловый спирт,

\* H e r m a n, H a e h n e l, Ber., 60, 1658 (1927).

\*\* M a r v e l, D e n o n, J. Am. Chem. Soc., 60, 1045 (1938).

содержащий 2.5% неомыленных групп. 5 г поливинилового спирта растворялись в 500 мл воды, и к раствору добавлялось 35 мл концентрированной азотной кислоты. Раствор выпаривался досуха на паровой бане, остаток извлекался эфиром, высушивался и перекристаллизовывался из воды. Полученный продукт оказался щавелевой кислотой. Интересно отметить, что безводная щавелевая кислота плавится при температуре  $189^{\circ}$  и была первоначально принята авторами за янтарную, имеющую температуру плавления  $188^{\circ}$ . Возможно, что подобные ошибки были допущены и более ранними исследователями.

Далее исследователи изучили окисление поливинилового спирта периодной кислотой, двуххромокислым кали и осуществили последующий щелочной гидролиз продуктов окисления двуххромокислым кали. Известно, что периодная кислота является специфическим окислителем для 1,2-гликолей.\* Раствор поливинилового спирта обрабатывался нормальным раствором периодной кислоты при  $0^{\circ}$ . От времени до времени (в течение 13 час.) отбирались пробы и титровались йодид-тиосульфатом калия, чтобы определить, имеет ли место окисление. Параллельно в тех же условиях окислялись крахмал, 2,4-пентандиол и 2,3-бутандиол. 2,3-бутандиол вполне окислился через 15 мин., 2,4-пентандиол, так же как и поливиниловый спирт, оказался неизменившимся и через 13 час. На крахмал через 13 час. израсходовалось  $\frac{2}{3}$  ожидавшегося по теории количества периодной кислоты. Тот факт, что при обработке поливинилового спирта периодной кислотой количество последней через 13 час. не уменьшилось, авторы сочли указанием на отсутствие 1,2-гликолевых групп в полимерной молекуле.

Однако данные Марвела и Денуна оспаривались Мак-Лареном и Дэвисом,\*\* которые проводили окисление поливинилового спирта (молекулярного веса 30 000, 0.31 мол.% винилацетата, 0.39% золи) при  $25^{\circ}$ . Применялось 25 мл смеси из 150 мл 0.511%-го водного раствора поливинилового спирта и 30 мл 1.2%-го раствора периодной кислоты. Результаты этих опытов показали, что окисление заканчивается в течение 6—18 час. при низких концентрациях полимера (до 1%). При  $0^{\circ}$  реакция идет с весьма малой скоростью и за 48 час. проходит только наполовину (чем и можно объяснить выводы Марвела и Денуна). По расчетам авторов, содержание всех остатков в 1,2-гликолевой конфигурации составляет  $0.019 \pm 0.007$ . Было отмечено также снижение вязкости водных растворов поливинилового спирта с 0.065 до 0.051 (удельная вязкость 0.4% раствора поливинилового спирта) через 24 часа обработки. За это же время прекращается расход периодной кислоты в процессе реакции окисления. В упоминаемой работе нет достаточно четкой картины течения реакции и анализа изменения вязкости раствора в зависимости от деструкции поливинилового спирта (что было позднее сделано Флори).

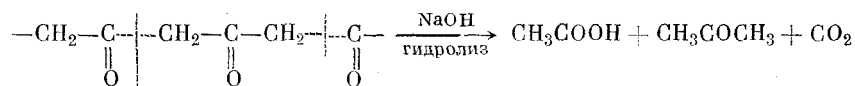
Окисление хромовой кислотой до Марвела и Денуна было проведено ранее Германом и Генелем, которые сообщали, что хромовая кислота, по-видимому, не окисляет поливиниловый спирт. Марвел и Денун нашли, что при обработке водного раствора поливинилового спирта в кислой среде теоретическим количеством двуххромокислого калия (11.8 г двуххромокислого калия и 25 мл серной кислоты в 250 мл водном растворе), необходимым для окисления спиртовых групп в кетонные, две трети би-

\* Malaprade, Compt. Rend., 186, 383 (1928); Jackson, Hudson, J. Am. Chem. Soc., 59, 2049 (1937).

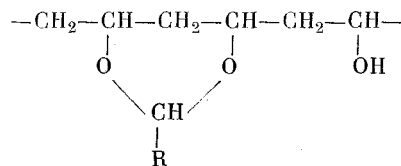
\*\* McLaren, Davis, J. Am. Chem. Soc., 68, 1134 (1946).



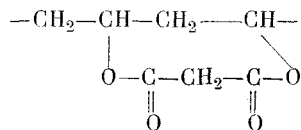
хромата израсходовались за 10 мин., а через 2 часа реакция полностью закончилась. Если к полученной после окисления смеси добавить раствор щелочи и подвергнуть ее кипячению под обратным холодильником в течение 18 час., отогнать дистиллят и обработать его 2,4-динитрофенилгидразином, то получится 2,4-динитрофенилгидразонацетона. В дистилляте также обнаруживается уксусная кислота. Авторы объяснили образование ацетона щелочным расщеплением 1,3-дикетона, полученного при окислении спиртовых групп поливинилового спирта в кетонные:



Возможно, что часть обнаруженной уксусной кислоты получилась и из звеньев поливинилацетата в поливиниловом спирте. Подобные же результаты были получены Коршаком и Замятиной\* при щелочном гидролизе продуктов окисления поливинилового спирта перекисью водорода. Все приведенные результаты подтверждают строение поливинилового спирта как 1,3-гликоля. Были сделаны также попытки подтвердить это строение и другими реакциями. Так, при реакции с альдегидами (см. ниже) обычно образуются ацетали, не связанные поперечными связями, что вытекает из возможности образования (при структуре 1,3-гликоля) устойчивого шестичленного кольца:



Сложноэфирная же обменная реакция с диэтилоксалатом\*\* (осуществленная путем нагревания 3 г поливинилового спирта с 10 г диэтилоксалата при температуре 140—160° в течение 1½ часа в колбе с коротким воздушным холодильником) привела к образованию твердого продукта, который после отфильтровывания, промывки эфиром и сушки не растворялся в воде и органических растворителях. При этом этерифицировалось около 8% гидроксильных групп. Образование поперечных связей в этом случае объясняется тем, что при 1,3-гликолевой структуре поливинилового спирта при протекании сложноэфирной обменной реакции в цепи должно бы было образоваться восьмичленное кольцо

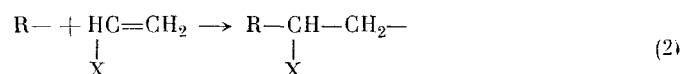
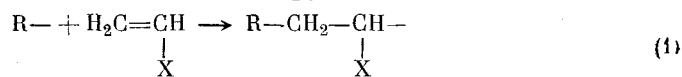


Дальнейшее доказательство 1,3-гликолевой структуры поливинилового спирта было получено при изучении спектра поглощения ультрафиолетовых лучей 2,4-пентадиолом и поливиниловым спиртом. Оба эти соединения показали максимум абсорбции около 2754 Å. Испытание 2,3-бутандиола показало, что последний не поглощает ультрафиолетовых

\* В. Коршак, В. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 110 (1946).

\*\* Неггман, Наehnel, Ber., 60, 1658 (1927).

лучей. Таким образом, основную структуру поливинилового спирта как 1,3-гликоля можно считать доказанной. Такая структура вытекает из характера процесса полимеризации винилацетата, отражая селективный характер присоединения мономера к цепи со свободным радикалом во время полимеризации.\* Преобладание структуры «голова к хвосту» легко объясняется механизмом свободно радикального роста цепи. Свободный радикал может присоединяться к мономеру одним из двух способов:



где X означает замещающую группу или атом (например,  $-\text{OSOCN}_3$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{Cl}$  и т. д.).

Если присоединение происходит последовательно, получается структура «голова к хвосту». Свободный радикал в реакции (1) присоединяется в присутствии замещающей группы к свободному от заместителя атому углерода. Такого присоединения не происходит в продукте реакции (2). В таких реакциях, когда стадия активирования требует смещения электронов с незначительными и одинаковыми изменениями в величине связи, можно предсказать большую скорость образования продукта с низшей энергией. На этом основании предпочтительно происходит реакция (1). Вышеприведенные соображения дают логическое объяснение наблюдаемому преобладанию структуры «голова к хвосту», но приводят также к заключению, что структура «голова к голове» и «хвост к хвосту» также возможна и имеет место, особенно в тех случаях, когда X—Cl или  $-\text{OSOCN}_3$ . Другими словами, стабилизирующий эффект заместителя (X) не должен быть, по крайней мере во всех случаях, столь большим, чтобы довести конкурирующую реакцию (2) до ничтожных размеров. Реакция (2) с образованием 1,2-гликольдиацетатной структуры идет со скоростью, равной примерно 1% скорости (1). Около 2% гидроксильных групп в поливиниловоом спирте находятся в 1,2-гликолевой конфигурации, которая представляет приблизительный предел чувствительности метода химического определения, применявшегося Марвелом (применение периодной кислоты и других реактивов, избирательно действующих на структуру 1,2-гликоля).

Флори\*\* для исследования структуры поливинилового спирта, так же как и Марвел, применил окисление его периодной кислотой и другими аналогично действующими реактивами, но определял не количество израсходованного на окисление реактива, а уменьшение молекулярного веса поливинилового спирта, вызываемое расщеплением структуры 1,2-гликоля. Такой метод является гораздо более чувствительным при наличии небольшого содержания 1,2-структур. Поливиниловый спирт получался метанолизом 4%-го раствора поливинилацетата в присутствии 0.02 мол. KOH на литр. Содержание неомыленных ацетатных групп составляло менее 1%. Деструкция поливинилового спирта реагентами, воздействующими на структуру 1,2, происходит весьма быстро. В экспериментах Флори известное количество реагента (например, 0.46 м. периодной кислоты), взятое в избытке против расходуемого на окисление, быстро сме-

\* Flory, J. Polymer Sci., 2, 36 (1947).

\*\* Flory, Leuther, J. Polymer Sci., 3, 880 (1948).

шивалось с 20 мл раствора поливинилового спирта, содержащего около 0.4 г полимера. Раствор профильтровывался через стеклянный фильтр в вискозиметр Уббелюде, который помещался в баню при температуре 25°. Вязкость измерялась через определенные промежутки времени. Концентрация полимера вычислялась из известной концентрации начального водного раствора и всего объема после добавления периодной кислоты.

Деструкция с тетраацетатом свинца производилась быстрым добавлением 25 мл раствора уксусной кислоты, содержащего 0.8 г тетраацетата свинца, к 10 мл водного раствора, содержащего 1 г поливинилового спирта. После определенного времени реакция обрывалась добавлением трех капель глицерина (для разрушения неиспользованного тетраацетата свинца). Образовавшаяся в результате гидролиза двуокись свинца отфильтровывалась, и измерялась вязкость раствора. Предварительно была установлена удовлетворительная зависимость между характеристической вязкостью и молекулярным весом поливинилового спирта (что проверялось сопоставлением осмометрических и вискозиметрических определений для фракций низкомолекулярных поливиниловых спиртов с характеристической вязкостью от 0.49 до 0.15, полученных дробным осаждением диоксидом из водного раствора). Результаты по деструкции поливиниловых спиртов в присутствии 0.07 м. периодной кислоты при температуре 25° приведены в табл. 89.

Таблица 89

## Деструкция поливинилового спирта в присутствии периодной кислоты

| Образец | Первоначальная вязкость | Характеристическая вязкость после добавления периодной кислоты |         |        |         |
|---------|-------------------------|--|---------|--------|---------|
|         |                         | 10 мин.  | 30 мин. | 3 часа | 24 часа |
| 2       | 0.40                    | 0.132  | 0.134   | 0.131  | 0.141   |
| 4       | 0.98                    | 0.131  | 0.135   | 0.131  | 0.130   |
| 6       | 0.64                    | 0.111  | 0.110   | 0.112  | —       |
| 7       | 0.88                    | 0.142  | 0.143   | 0.148  | 0.155   |

Для каждого из испытанных образцов наблюдался быстрый распад, причем вязкость раствора оставалась неизменной уже через 10 мин. Небольшое повышение вязкости, часто наблюдаемое через более длительные промежутки времени, вызывается (по мнению Флори) побочными реакциями. Сравнение действия периодной кислоты, периодата натрия и тетраацетата свинца приведены в табл. 90.

Таблица 90

## Сравнение деструкции поливинилового спирта в присутствии различных реагентов

| Реагент                                       | Молярная концентрация реагента | Концентрация поливинилового спирта, г/100 мл | Характеристическая вязкость после добавления реагента |         |        |        |
|---|--------------------------------|--|---|---------|--------|--------|
|   |                                |  | 10 мин.   | 30 мин. | 1 час. | 3 часа |
| KJO <sub>4</sub> . . . . .                    | 0.07                           | 1.69   | 0.142   | 0.143   | 0.143  | 0.148  |
| NaJO <sub>4</sub> . . . . .                   | 0.07                           | 1.40   | 0.135   | 0.135   | 0.135  | 0.135  |
| Pb(OAC) <sub>4</sub> в уксусной кислоте . . . | 0.05                           | 2.86   | 0.173   | —       | 0.194  | —      |

Начальная вязкость образца 0.88.

Из данных таблицы видно, что применение различных реактивов, вызывающих расщепление 1,2-структур, приводит к сходной степени распада и заканчивается в основном за 10 мин., кроме деструкции с тетраацетатом свинца, который не успевает прореагировать со всеми 1,2-гликолевыми группами вследствие быстроты разрушения этого реагента (гидролиз) в водной среде. Степень деструкции с периодной кислотой не зависит от ее концентрации.

В связи с приведенными данными по скорости реакции деструкции цепей поливинилового спирта и быстрому снижению вязкости растворов поливинилового спирта упомянутые выше наблюдения Мак-Ларена и Дэвиса (медленное снижение, продолжающееся несколько часов, на несколько порядков меньше, чем это соответствует реакции рассматриваемого типа) следует скорее отнести не к расщеплению 1,2-гликолевой структуры, а к другим изменениям не установленной еще природы.

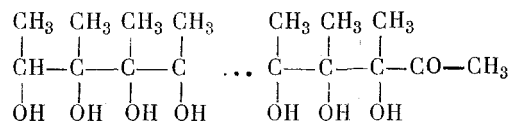
Средние вязкостные молекулярные веса поливинилового спирта до и после деструкции вычислялись из характеристической вязкости по формуле:

$$\lg M = 4.865 + 1.32 \lg [\eta],$$

(где  $M$  должно быть заменено средневязкостным  $M_v$  в случае применения к гетерогенным полимерам). Молярный процент 1,2-структур  $\Delta$  вычислялся по уравнению,  $\Delta = 83 \left( \frac{1}{\bar{M}_v} - \frac{1}{\bar{M}_v^0} \right)$ , где  $\bar{M}_v$  и  $\bar{M}_v^0$  — соответственно средневязкостный молекулярный вес после и до деструкции).

На основании соответствующих определений и расчетов автор приходит к выводу, что степень распада зависит главным образом от температуры, при которой был полимеризован винилацетат. Так, молярный процент структуры 1,2-гликоля в поливиниловом спирте увеличивается от 1.23 до 1.95% при изменении температуры полимеризации исходного винилацетата от 25 до 110°.

Таким образом, на основании всех приведенных данных следует прийти к выводу, что поливиниловый спирт состоит из звеньев винилового спирта, соединенных в положении 1,3-гликоля («голова к хвосту») и содержит небольшой (около 2%) процент звеньев в положении 1,2-гликоля («голова к голове»), наличие которых приписывается случайному «ненормальному» присоединению мономера к растущей цепи во время полимеризации винилацетата. Следует отметить, что наряду с рассматриваемым и общепринятым в настоящее время представлением о структуре поливинилового спирта в литературе высказывались и другие взгляды на строение поливинилового спирта. Так, Рущинский\* допускал для поливинилового спирта формулу высокомолекулярной кетозы, обладающей подлинной углеводной структурой:†



что, однако, является чисто умозрительным допущением и не подтверждается экспериментальными данными.

\* А. Рущинский, ЖПХ, 5, 3 (1932).

Что касается строения концевых групп в макромолекуле поливинилового спирта, то после высказанного Штаудингером предположения о замыкании колец, что является крайне маловероятным, дальнейшие представления развивались с учетом наблюдений, сделанных при омылении поливинилацетата и последующем его реацетилировании. Рядом авторов сообщалось о неожиданном увеличении или уменьшении степени полимеризации (или вязкости) при алкоголизе, реацетилировании и других обработках поливиниловых спиртов.\* Нагревание растворов поливинилового спирта может вызвать уменьшение вязкости или длины цепи. Твердые поливиниловые спирты или их растворы в присутствии кислот или кислых солей часто увеличивают вязкость при стоянии. Блейки и Крози отметили необычные изменения вязкости образцов поливинилацетата при гидролизе и повторном ацетилировании. Поливинилацетат, полученный путем реацетилирования поливинилового спирта, отличался меньшей вязкостью, чем исходный.

Изменение степени полимеризации, характеризуемой величиной  $K$  (константа Фикентчера), при стабильном режиме гидролиза и стандартном качестве исходного поливинилацетата носит, однако, устойчивый характер и различно в зависимости от природы применяемого катализатора.\*\* Соответствующие данные приведены в табл. 91.

$K$  измерялось для поливинилацетата в бензоле и для поливинилового спирта — в воде.

Мак-Дауэл и Кенион нашли, что при омылении поливинилацетата и реацетилировании обычно происходит уменьшение длины цепочки полимера (определенное по вязкости) почти вдвое. Омыление поливинилацетата осуществлялось путем растворения его в метаноле и добавления теоретического количества КОН в виде 4%-го спиртового раствора. Полученный при стоянии при комнатной температуре гель поливинилового спирта растворялся в воде и осаждался ацетоном. Выпавший в виде белого волокнистого осадка поливиниловый спирт промывался ацетоном и высушивался в вакууме. Для реацетилирования 1 г поливинилового спирта нагревался на паровой бане в течение 4 час. с 10 ч. смеси, состоящей из пиридина и уксусного ангидрида в отношении (по объему) 2 : 1. Образовавшийся поливинилацетат (в растворе) осаждался в воду, затем был промыт водой и высушен при температуре 80—100° в вакууме. Молекулярные веса были вычислены (по формуле Штаудингера при  $K_m = 2.6 \times 10^{-4}$ ). Результаты приведены в табл. 92.

Для того чтобы установить, будет ли наблюдаться дальнейшее изменение молекулярного веса при повторном омылении и реацетилировании, был осуществлен повторный цикл соответствующих экспериментов (табл. 93).

Таблица 91

Изменение константы  $K$  при омылении поливинилацетата

| поливинилацетат | $K$ (константа Фикентчера) |                    |
|-----------------|----------------------------|--------------------|
|                 | поливиниловый спирт        |                    |
|                 | щелочное омыление          | кислотное омыление |
| 47.6            | 52.7                       | 58.3               |
| 45.2            | 49.6                       | 55.7               |
| 39.0            | 45.6                       | 51.9               |
| 31.2            | 40.2                       | 44.8               |
| 25.1            | 33.6                       | —                  |

\* Blaikie, Crozier, Ind. Eng. Chem., 28, 1155 (1936); Staudinger, Warth, J. Pract. Chem., 155, 261 (1940); McDowell, Kenyon, J. Am. Chem. Soc., 62, 415 (1940); Dupre, Brit. Plast., 22, 89 (1950).

\*\* Korbank, Chem. Techn., 9, № 2, 67 (1957).

Таблица 92

## Реацетилирование поливинилового спирта

| № опыта | Исходный поливинилацетат |                       |                  | Поливиниловый спирт |                       |                  | Реацетилированный поливинилацетат |                       |                  |
|---------|--------------------------|-----------------------|------------------|---------------------|-----------------------|------------------|-----------------------------------|-----------------------|------------------|
|         | удельная вязкость        | степень полимеризации | молекулярный вес | удельная вязкость   | степень полимеризации | молекулярный вес | удельная вязкость                 | степень полимеризации | молекулярный вес |
| 1       | 0.050                    | 192                   | 16500            | 0.043               | 165                   | 7250             | 0.042                             | 162                   | 13900            |
| 2       | 0.090                    | 346                   | 29800            | 0.056               | 216                   | 9500             | 0.056                             | 216                   | 18600            |
| 3       | 0.115                    | 442                   | 38000            | 0.063               | 242                   | 10600            | 0.060                             | 230                   | 19800            |
| 4       | 0.209                    | 804                   | 69200            | 0.089               | 308                   | 13500            | 0.080                             | 308                   | 26500            |

Таблица 93

## Повторное реацетилирование поливинилового спирта

| Полимер  | Удельная вязкость | Степень полимеризации | Молекулярный вес |
|--|-------------------|-----------------------|------------------|
| (I). Исходный поливинилацетат .                              | 0.295             | 1135                  | 97600            |
| (II). Поливиниловый спирт из (I)                             | 0.175 *           | 672                   | 29600            |
| (III). Поливинилацетат после реацетилирования (II) . . . . . | 0.086             | 330                   | 28400            |
| (IV). Поливиниловый спирт из (III)                           | 0.180             | 691                   | 30400            |
| (V). Поливинилацетат после реацетилирования . . . . .        | 0.090             | 346                   | 29800            |

Приведенные данные указывают на то, что уменьшение степени полимеризации полимера произошло только в первом цикле обработки. Авторы полагают, что снижение степени полимеризации объясняется не разрывом углеродных связей в основной цепи полимера, а разрушением других менее устойчивых связей. Если в исходных полимерах присутствует ограниченное число таких менее устойчивых связей и они разрушаются во время первого цикла, то нет оснований ожидать дальнейших изменений степени полимеризации во втором цикле. Относительно природы таких связей авторы не высказывают определенного мнения, но указывают на возможность включения атомов кислорода в полимер (из перекисного инициатора или ацетальдегида из винилацетата). Такой взгляд базируется на старых представлениях Штаудингера и Швальбаха,\*\* предполагавших возможность присоединения кислорода к молекуле винилацетата с образованием промежуточного продукта, обуславливающего продолжение роста цепи. Коршак и Замятина\*\*\* указывают, однако, что поливиниловый спирт, полученный ими из поливинилацетата путем щелочного алкоголиза в условиях, значительно более жестких, чем у Мак-Дауэла и Кениона, не обнаруживал никакого снижения степени полимеризации по сравнению с исходным поливинилацетатом.

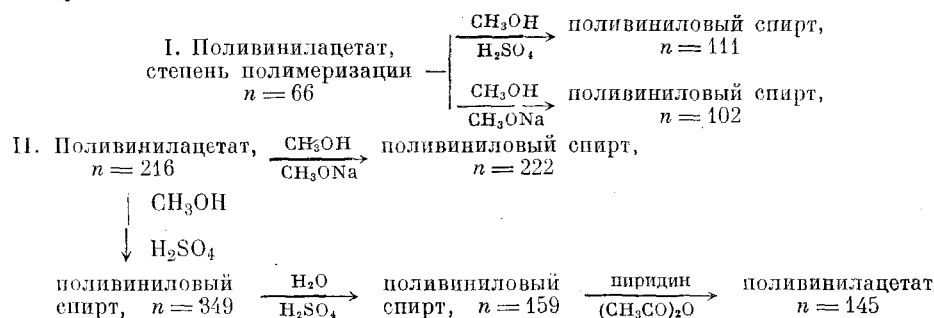
\* Удельные вязкости были определены в 0.1%-м растворе муравьиной кислоты.

\*\* Staudinger, Schwalbach, Ann., 488, 8 (1931).

\*\*\* В. Коршак, В. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 106 (1940).

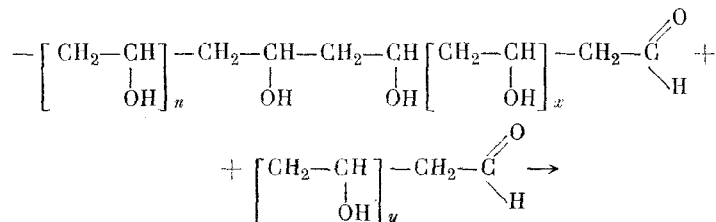
Ацетилирование свежесажженного и невысушенного поливинилового спирта происходило очень легко. Марвел и Инскип\* также наблюдали неожиданные и неправильные изменения степени полимеризации при омылении поливинилацетата и реацетилировании полученного из него поливинилового спирта. Авторы отметили, что омыление поливинилацетата метилатом натрия обычно приводит к поливиниловому спирту той же или большей степени полимеризации, чем у исходного поливинилацетата.

Алкоголиз поливинилацетата в метиловом спирте в присутствии серной кислоты приводит к поливиниловому спирту с несомненно более длинной цепью, чем в исходном поливинилацетате. Нагревание поливинилового спирта со следами кислоты приводит к уменьшению длины цепи. Твердый поливиниловый спирт со следами кислоты при хранении претерпевает изменения, ведущие к увеличению длины цепи. Реацетилирование такого образца приводит обычно к образованию полимера с более короткой цепью. Все эти изменения длины цепи носят неправильный и неопределенный характер. Измерения молекулярных весов и степени полимеризации были выполнены вискозиметрическим способом для поливинилацетата в бензоле и для поливинилового спирта в воде, содержащей 2% этилового спирта. Растворы поливинилового спирта, содержащие кислоту, усреднялись щелочью до слабоосновной реакции. Расчеты молекулярных весов производились по формуле Штаудингера при  $K_m = 2.6 \times 10^{-4}$  (полученные значения могут применяться только для сравнительных целей). Изучались три образца поливинилацетата, со степенью полимеризации 66, 216 и 1570, полученные полимеризацией в водном метиловом спирте в присутствии перекиси водорода. Полученные результаты иллюстрируются следующими схемами:

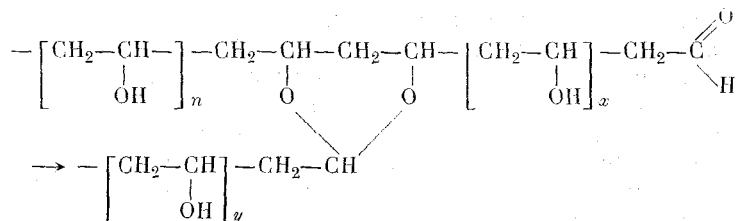


Возможное объяснение этих изменений, по мнению авторов, можно было бы дать, если предположить, что поливиниловый спирт имеет альдегидную группу на конце цепи.

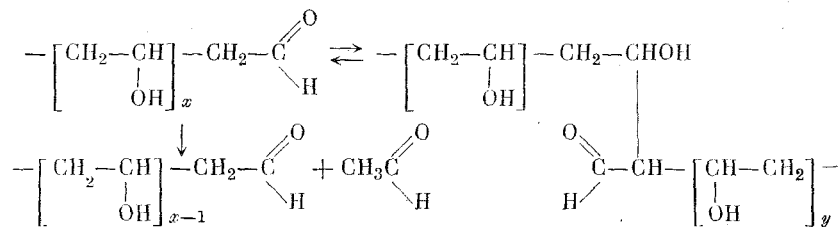
Можно ожидать, что такая группа реагирует со спиртовыми группами в той же самой или соседних цепях, образуя ацетальные группы:



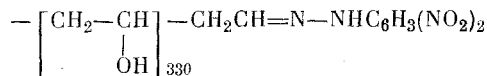
\* Marvel, Inskeep, J. Am. Chem. Soc., 65, 1710 (1943).



Точное направление, по которому могли бы соединяться две такие молекулы, было в значительной мере делом случая, и, следовательно, изменение вязкости, указывающее на длину цепи, скорее, чем истинный молекулярный вес,\* показало бы на результаты взаимодействия. На возможность образования ацетальной связи, по мнению авторов, указывает также и тот факт, что необычные изменения в длине цепей встречаются более часто при обработке с кислотами (катализирующими реакцию образования ацеталей). В присутствии щелочи полимер с конечной альдегидной группой мог бы быть включенным в обратимую альдегидную конденсацию, образуя молекулу более высокого молекулярного веса, которая при соответствующих условиях могла бы гидролизаться с возвращением к исходной. В присутствии щелочи могла бы также осуществляться обратимая альдольная конденсация. Возможна также обратимая альдольная конденсация с отщеплением ацетальдегида:



Для подтверждения предложенных схем необходимо было доказать наличие конечной альдегидной группы в цепи поливинилового спирта. Попытка доказать наличие такой группы с помощью гипойодида (NaOI), как это было сделано для крахмала,\*\* была безуспешной. По-видимому, вторичные спиртовые группы поливинилового спирта легко окисляются при взаимодействии с этим реактивом. Авторы указывают, однако, что они получили 2,4-динитрофенилгидразоновое производное поливинилового спирта при нагревании суспензии поливинилового спирта в этиловом спирте, подкисленном соляной кислотой, с избытком 2,4-динитрофенилгидразина, под обратным холодильником в течение нескольких минут. Продукт реакции отфильтровывался, повторно промывался спиртом для удаления избыточного 2,4-динитрофенилгидразина. Степень полимеризации поливинилового спирта (определенная вискозиметрически) была равна 331. Теоретическое содержание азота для



\* H. Staudinger. Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen. Julius Springer, Berlin, стр. 66 (1932).

\*\* Bergmann, Machemer, Ber., 63, 316 (1930).



составляет 0.379, аналитически было определено 0.338. Продукт реакции давал типичную фиолетовую окраску со щелочью, характерную для 2,4-динитрофенилгидразонов. Несмотря на приведенные данные, вследствие недостаточной точности определения азота в примененных авторами условиях и возможности абсорбции 2,4-динитрофенилгидразина поливиниловым спиртом этот вопрос требовал дополнительного изучения.

Ушаков и Женеvская пытались провести определение наличия альдегидных групп в поливиниловом спирте в условиях, обеспечивающих получение более точных результатов. Прежде всего вместо поливинилового спирта со степенью полимеризации 331 (молекулярный вес 14 500) были использованы специально синтезированные (наряду с промышленными образцами) поливиниловые спирты с молекулярным весом 2848, 4328 и 8780. Поливиниловые спирты получались омылением поливинилацетата с применением серной, соляной и хлорной кислот и КОН. Промышленные образцы поливинилового спирта имели молекулярный вес (определенный вискозиметрически) 22 000, 44 000 и 46 600. Омыление поливинилацетата серной кислотой велось при добавлении от 1 до 10% серной кислоты к 20%-му спиртовому раствору поливинилацетата при интенсивном размешивании и нагревании до 65°. Омыление с HCl осуществлялось при пропускании сухого HCl газа в 4%-й раствор поливинилацетата в метиловом спирте при температуре 75° в течение 2 час. Щелочной алкоголиз поливинилацетата проводился в среде абсолютного метанола при концентрации поливинилацетата 20% и концентрации КОН 0.06%, при температуре 30° в начале реакции (до выпадения геля), с последующим повышением температуры до 62°. Реакция всех указанных поливиниловых спиртов с 2,4-динитрофенилгидразином проводилась в спиртовом растворе в присутствии соляной и уксусной кислот. Образцы поливинилового спирта после обработки 2,4-динитрофенилгидразином многократно отмывались горячим спиртом и высушивались. Определение азота как качественное, так и количественное (по Дюма) показало отсутствие азота как в промышленных образцах с молекулярным весом 22 000—46 600, так и в специально синтезированных поливиниловых спиртах. Для повышения точности реакции с гидразинами таковая была осуществлена далее путем обработки низкомолекулярных поливиниловых спиртов не 2,4-динитрофенилгидра-

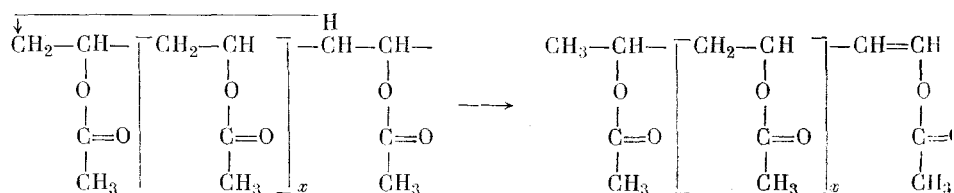
зином, а трибромфенилгидразином  $\text{Br} \begin{array}{c} \text{Br} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Br} \end{array} \text{NH}=\text{NH}_2$ , однако и в этом

случае в продуктах реакции не было обнаружено следов гидразина, несмотря на то что трибромфенилгидразин содержит значительно большее весовое количество фиксируемого элемента (Br), чем динитрофенилгидразин (N).

Таким образом, все указанные опыты не дали возможности обнаружить наличие в поливиниловом спирте альдегидной группы, несмотря на то что в связи с использованием более низкомолекулярных спиртов и замены 2,4-дифенилгидразина трибромфенилгидразином условия для этого были значительно более благоприятными, чем в опытах Марвела и Инскипа. Для проверки протекания реакции альдегидных групп в составе высокомолекулярного соединения с гидразинами были синтезированы сополимеры винилацетата с аллилидендиацетатом\* при различном соотношении компонентов, а именно: 1) на 10 мол. винилацетата 1 мол. аллилидендиацетата

\* I z a r d, Ind. Eng. Chem., 42, 2108 (1950).

и 2) на 50 мол. винилацетата 1 мол. аллилидендиацетата. После омыления (каталитическим щелочным алкоголизом в метаноле), в результате которого аллилидендиацетатные звенья редуцировали альдегидные группы полученные сополимеры обрабатывались 2,4-динитрофенилгидразином в условиях, примененных для поливиниловых спиртов. В образцах (1) было обнаружено содержание азота, по Дюма,  $\sim 2.43\%$  и в образцах (2) —  $0.59\%$ . Отсюда можно сделать вывод, что реакция с динитрофенилгидразином достаточно чувствительна для того, чтобы обнаружить наличие концевой альдегидной группы в приведенных для исследования поливиниловых спиртах со степенью полимеризации 65, 96 и  $\sim 200$ . На основании современных представлений, образование конечной альдегидной группы в цепи поливинилового спирта весьма маловероятно, так как для этого на конце цепи исходного поливинилацетата должна находиться двойная связь, возникновение которой возможно только в результате стабилизации растущей цепи путем миграции водородного атома по всей длине цепи:



Наиболее вероятным строением концевых групп является такое, которое определяется стабилизацией растущей цепи или путем передачи цепи (т. е. присоединением атома Н к полимерному радикалу) или присоединением второго (полимерного или мономерного) радикала. Исследованием строения концевых групп поливинилацетата при полимеризации винилацетата в присутствии *n*-бромперекиси бензоила \* установлено, что на концах цепи содержатся остатки бромперекиси бензоила. Число присоединенных атомов Br в макромолекуле зависит от концентрации перекиси (и, следовательно, степени полимеризации), причем в зависимости от температуры полимеризации обнаруживаются или только бензоатные радикалы (при температуре  $< 50^\circ$ ) или бензоатные и бромфенильные (при температуре  $100^\circ$ ).

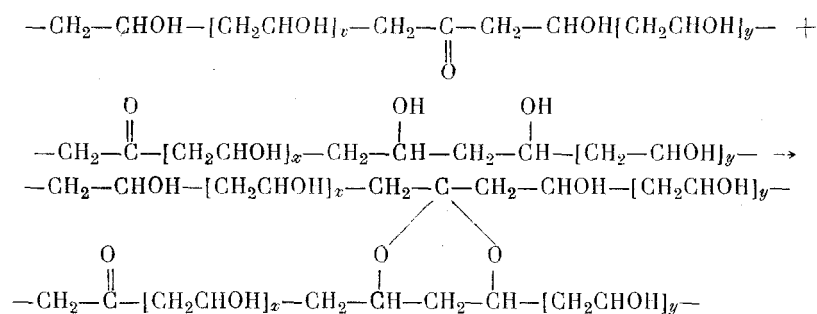
Кларк и Блут \*\* исследовали спектры поглощения поливинилового спирта, различных кетонов и альдегидов, их *n*-нитрофенилгидразон и продуктов гидролиза и пришли к выводу о наличии в спектре поливинилового спирта главного пика от 275—280  $\text{m}\mu$  ( $\lg E \sim 0.1-0.2$ ), характерного для карбонильной группы, а также добавочного пика при 225  $\text{m}\mu$  ( $\lg E \sim 0.6$ ), характерного для  $\alpha,\beta$ -непредельного кетона. Карбонильные группы, по этим данным, носят кетонный характер. Спектры высокомолекулярного поливинилового спирта, полученные на двух образцах, были почти идентичны после обработки разбавленной HCl при нагревании в течение 40 час. Щелочные растворы гидролизованного кислотой поливинилового спирта показывают такой же спектр поглощения [по данным Марвела Денуна, поливиниловые спирты показывают максимальную абсорбцию при 280  $\text{m}\mu$  ( $\lg E \sim 0.7$ )]. Это различие в интенсивности максимума для

\* Kern, Kammerer, Makromol. Chem., 2, 127 (1948); 14 122 (1954).

\*\* Clarke, Blout, J. Polymer Sci., 5, 419 (1946).

карбонила следует приписать, по мнению авторов, большому содержанию карбонила в образцах поливинилового спирта у ранних исследователей. Вычисление процентного количества карбонильных групп по измеренной относительной интенсивности ультрафиолетового спектра поглощения не точно, в особенности при малом их количестве, так как и незначительная абсолютная погрешность будет давать при этом большую процентную ошибку.

Наряду со спектрофотометрическими исследованиями авторы пытались осуществить и химическое определение карбонильных групп — каталитическим гидрированием и получением *n*-нитрофенилгидразона. При гидрировании с никелем Ренэ в 0.1 н. растворе NaOH наблюдалось поглощение водорода и происходило заметное уменьшение длины цепи поливинилового спирта. Получение *n*-нитрофенилгидразона поливинилового спирта было осуществлено при нагревании 100 мл 5%-го водного раствора поливинилового спирта (предварительно обработанного кислотой и переосажденного) с 0.02 н. соляной кислотой в течение 24 час., с последующим добавлением раствора 0.2 г солянокислого *n*-нитрофенилгидразина в 5 мл воды. Затем раствор нейтрализовался аммиаком до pH 5—6 и нагревался в течение 30 мин. при 90°. Продукт реакции был осажден метанолом, промыт и высушен над фосфорным ангидридом. В двух фракциях поливинилового спирта было найдено 0.37 и 0.39% азота, что соответствует 0.39 и 0.41 мол. % карбонильных групп. На основании результатов исследования авторы приходят к выводу, что поливиниловый спирт содержит в полимерной цепи карбонильные группы, несущие кетонный характер, в количестве около 0.4%. Эти группы расположены по цепи беспорядочно и, по-видимому, независимо от длины цепи. Кето-группы способствуют образованию внутренних кето-спиртов, которые легко разрушаются кислотами. Кето-группы способствуют также щелочному расщеплению и деструкции. Таким образом, ненормальное изменение вязкости при омылении поливинилацетата и реацетилировании поливинилового спирта, а также изменение вязкости поливинилового спирта объясняются авторами образованием и распадом внутренних кето-спиртов:



Барнет и Мелвил \* подвергали гидролизу поливинилацетат, полученный фотополимеризацией тщательно очищенного мономера. Оказалось, что при гидролизе не происходило деструкции полимера. Авторы сделали в связи с этим заключение, что наблюдавшееся в других случаях изменение вязкости полимера в процессе омыления поливинилацетата является результатом распада нестабильных химических связей, образуемых при-

\* Burnett, Melville, Proc. Roy. Soc. (London), A189, 456 (1947).

месями, обычно присутствующими в винилацетате, или побочными реакциями перекисей, применявшихся в качестве инициаторов полимеризации.

Представления о том, что причиной изменения вязкости полимера в процессе омыления поливинилацетата является образование разветвленных ацеталей за счет конечных альдегидных групп (Марвел, Инскип) или кеталей за счет распределенных по цепи кетонных групп (Кларк и Блут), подвергается справедливой критике в дальнейших исследованиях.

Как уже указывалось, представление о наличии в цепи поливинилового спирта альдегидных групп было подвергнуто сомнению в результате работы Ушакова и Женеvской.

Сравнение средней степени полимеризации поливинилацетата и полученного из него поливинилового спирта в зависимости от течения процесса

блок-полимеризации \* привело к предположению, что увеличение степени полимеризации поливинилацетата определяется разветвлениями за счет переноса цепей. Средняя степень полимеризации поливинилацетата сильно увеличивается с увеличением процента полимеризации, в то время как средняя степень полимеризации поливинилового спирта остается почти постоянной (рис. 54). Совпадение степени полимеризации поливинилацетата и поливинилового спирта в начале процесса полимеризации указывает на то, что дальнейшее увеличение степени полимеризации поливинилацетата происходит за счет передачи цепей.

В последующих работах это положение получило дальнейшее развитие и подтверждение. Велер, Эрнст и Крози \*\* указывают, что при полимеризации винилацетата нет оснований ожидать образования ацетальных или кетальных связей. а если такие связи отсутствуют в первоначальном полимере, то нельзя объяснить изменение вязкости полимера при омылении

винилацетата их распадом. Подвергнув этот вопрос дополнительному исследованию, авторы установили влияние ряда факторов на процесс деструкции полимера при омылении поливинилацетата, в частности молекулярного веса исходного поливинилацетата, степени конверсии (% полимеризации), температуры полимеризации. Было установлено, что при омылении поливинилацетатов различной вязкости и реакетилировании полученного поливинилового спирта вязкость «вторичного» поливинилацетата первоначально повышается с повышением вязкости исходного, а по достижении некоторого предела остается постоянной (табл. 94).

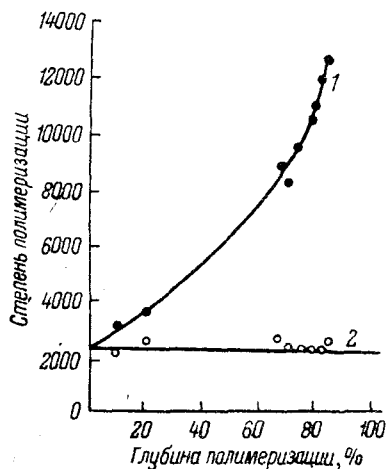


Рис. 54. Степень полимеризации поливинилацетата и поливинилового спирта в зависимости от глубины полимеризации.

1 — поливинилацетат; 2 — поливиниловый спирт.

\* Jno ue, Sakurada, Chem. High Polymers (Japan) 7, 211 (1950).

\*\* Wheeler, Ernst, Crozier, J. Polymer Sci., 8, 409 (1952); Wheeler, Lavin, Crozier, J. Polymer Sci., 9, 157 (1952).

При увеличении степени конверсии вязкость поливинилацетата возрастает (с увеличением конверсии от 7.9 до 98.8% вязкость повышается с 1.32 до 3.21), однако характеристическая вязкость вторичного поливинилацетата остается практически неизменной (1.1—1.3). Максимум вязкости гидролизованных и реацетилированных (вторичных) полимеров

Таблица 94

Омыление и реацетилирование поливинилацетатов различной вязкости

| Характеристическая вязкость исходного поливинилацетата | После алкоголиза и реацетилирования (вторичный поливинилацетат) | Характеристическая вязкость исходного поливинилацетата | После алкоголиза и реацетилирования (вторичный поливинилацетат) |
|--|---|--|---|
| 0.14   | 0.14  | 2.11   | 1.08  |
| 0.49   | 0.42  | 3.29   | 1.16  |
| 1.28   | 0.84  | 4.10   | 1.13  |
| 1.95   | 1.03  | 4.30   | 1.17  |

является функцией температуры полимеризации. Указанное объясняет, почему Барнет и Мелвил не могли наблюдать изменения вязкости полимеров, так как они применяли поливинилацетат, полученный при низкой температуре и малой степени конверсии. Приведенные Велером и другими данные делают мало вероятными любые гипотезы, объясняющие деструкцию полимера влиянием карбонильных групп, и указывают на большую достоверность предположений о том, что деструкция при омылении поливинилацетата связана с химической структурой исходного полимера.

Некоторые опыты проводились в особенно мягких условиях процесса омыления, обеспечивающих полную деструкцию связей между молекулами, но приводящих к омыленным полимерам, имеющим несколько отличный химический состав (неполный гидролиз). Применение мягких условий гидролиза и использование предположения о «молярной характеристической вязкости» дало возможность авторам дать более совершенную интерпретацию обсуждаемой ими проблемы.

Если предположить, что отношение  $\frac{\bar{M}_v}{\bar{M}_n}$  и константы  $K$  и  $a$  в уравнении  $[\eta] = K\bar{M}_v^a$  имеют одинаковое значение для всех рассматриваемых полимеров, тогда характеристическая вязкость при любой степени алкоголиза может быть вычислена из уравнения

$$[\eta]_p = \frac{[\eta]_0}{\left\{ (1-p) + p \left( \frac{[\eta]_0^{1/a}}{[\eta]_r^{1/a}} \right) \right\}^a},$$

где  $\bar{M}_v$  и  $\bar{M}_n$  — средневязкостные и среднечисловые молекулярные веса,  $p$  — степень алкоголиза;  $[\eta]_0$ ,  $[\eta]_p$ ,  $[\eta]_r$  — характеристическая вязкость полимера после ацетилирования при исходной степени алкоголиза (перед ацетилированием), равной нулю,  $p$  и единице соответственно. «Молярная характеристическая вязкость» — характеристическая вязкость, помноженная на среднеосновной молекулярный вес, определяемый по уравнению: средний основной молекулярный вес =

$= 86A + 44B$ , где  $A$  и  $B$  — соответственно вес фракций поливинилацетата и поливинилового спирта в полимере. Авторами было показано, что «молярная характеристическая вязкость» остается практически неизменной для всех полимеров, полученных из поливинилацетата при различной степени его гидролиза. Установленные авторами факты показывают, что деструкция происходит в ацетилирующей среде, воде или спирте, что скорость деструкции того же порядка, как и скорость алкоголиза эфира в сходных условиях, что деструкция происходит как при кислотном гидролизе, так и при щелочном алкоголизе и степень ее практически одинакова и в том и в другом случае. Все эти факты заставляют прийти к заключению, что связи, распадающиеся при омылении поливинилацетата, являются эфирными связями и образование их определяется нормальным процессом полимеризации винилацетата. С другой стороны, то обстоятельство, что деструкция при кислотном гидролизе часто отличается по степени от таковой при щелочном алкоголизе, что вязкость некоторых полимеров действительно увеличивается при кислотном гидролизе и что на

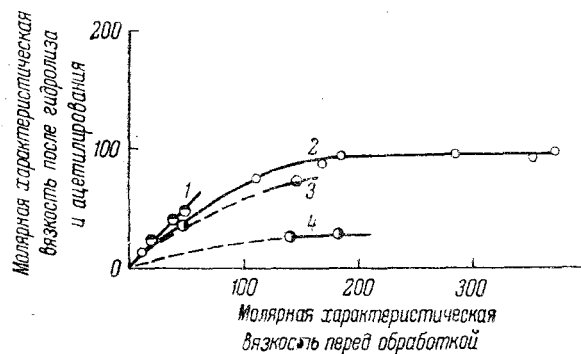
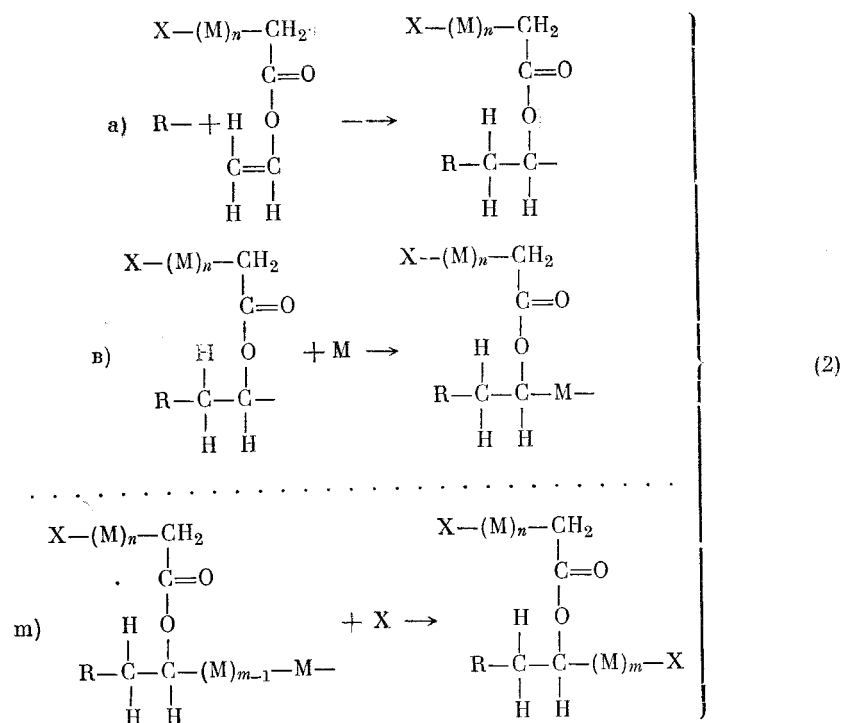
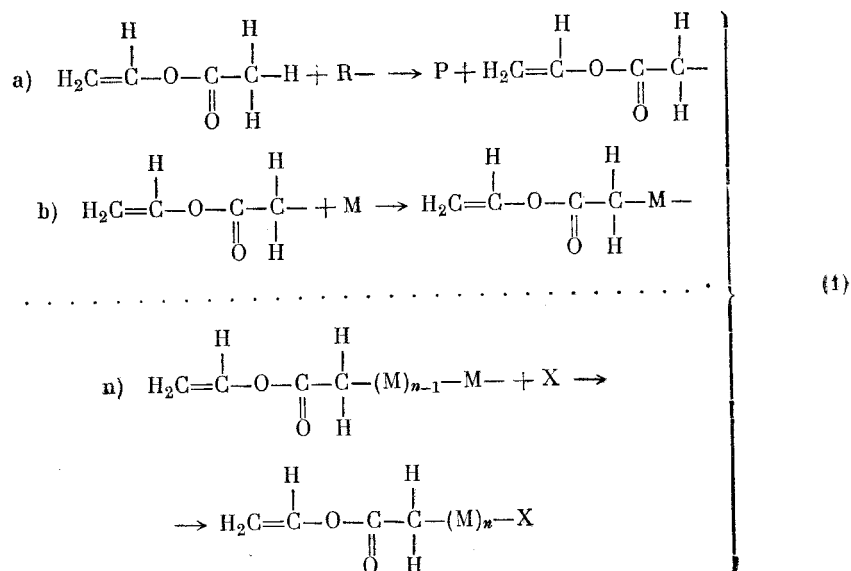


Рис. 55. Молярная характеристическая вязкость поливиниловых эфиров до и после гидролиза и ацетилирования (полимеризация при температуре 67—70°).

1 — формат; 2 — ацетат; 3 — бензоат; 4 — бутират.

этот процесс не оказывает влияния природа инициатора полимеризации винилацетата, указывает на то, что в процессе кислотного гидролиза происходит соединение некоторых молекул полимера. Этот процесс (происходящий в безводной среде) может маскировать нормальную деструкцию полимера. Природа устанавливающихся при этом связей между молекулами пока окончательно не выяснена. Исходя из представления о природе деструкции поливинилацетата, присущей строению исходного мономера и полимера, авторы должны были допустить возможность отличия в механизме деструкции для других поливиниловых эфиров, что и было до некоторой степени подтверждено исследованием деструкции полимеров винилформата, винилбензоата и винилбутирата (рис. 55).

Образование деструктирующихся при омылении поливинилацетата связей представляется следующим образом. Предполагается, что во время полимеризации поливинилацетата происходят следующие реакции:

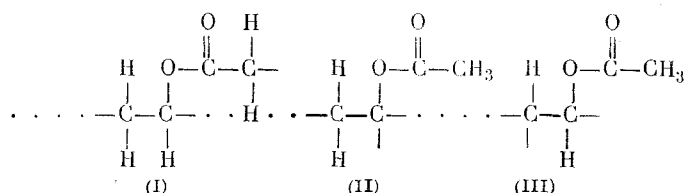


где — R растущая цепь свободного радикала; M — молекула мономера; P — молекула полимера и X — концевая группа.

Реакция (1) изображает механизм, по которому может быть образована полимерная молекула, имеющая ненасыщенную концевую группу. Последующая полимеризация по этой концевой группе путем реакции (2) приводит к образованию разветвленного полимера.

Разветвленные полимеры указанной структуры могут также получаться если реакция переноса происходит с полимером вместо мономера. Может быть, что оба типа реакций происходят во время полимеризации винил-ацетата.

Наличие реакций переноса с мономерами хорошо изучено. Три типа свободных радикалов, которые могут быть образованы в результате переноса с мономерной единицей поливинилацетата, изображены ниже. Все три включают углерод-водородные связи



Некоторые из этих полимерных радикалов должны расходоваться на реакцию с иницирующими радикалами. Однако другие могут образовывать поперечные связи. Возможны шесть типов поперечных связей. Три типа (I—I, I—II, I—III) должны разрушаться при гидролизе полимера. Один тип (II—II) должен образовать 1,2-гликоль после гидролиза и будет разрушаться при действии некоторых избирательных окислителей. Другие типы (II—III, III—III) не должны изменяться от вышеуказанных обработок. Для проверки этих предположений авторы провели следующий опыт: 100 ч. поливинилацетата было смешано с 5 ч. перекиси бензоила, и смесь обрабатывалась в течение 30 мин. на вальцах при температуре 100°. При этих условиях перекись бензоила должна разложиться на свободные радикалы. Исходный полимер и порции проваляцованного полимера экстрагировались метанолом для определения процента нерастворимой части и подвергались метанолизу с едкими щелочами. Измерялась характеристическая вязкость полученных поливинило-вых спиртов, причем они были полностью растворимы. Поливиниловый спирт затем подвергался деградации с периодной кислотой по методу Флори,\* и снова измерялась их вязкость.

В результате вальцовки нерастворимая часть полимера увеличилась от 1 до 65%, что указывает на образование сшивки между цепями. После щелочного алкохолиза характеристическая вязкость поливинилового спирта повысилась от 0.75 до 0.96, чем подтверждается, что в поперечную сшивку были включены радикалы типа (II) и (III) или оба вместе. Соответствующие вязкости этих поливиниловых спиртов после обработки с периодной кислотой были 0.132 и 0.131. Так как вязкости близки одна другой (в пределах экспериментальной ошибки) то, по-видимому, радикалы (III) типа встречаются гораздо реже. Таким образом, представления авторов о природе связей, разрушающихся в процессе омыления поливинилацетата, и о механизме их образования подтверждены экспериментами и достаточно обоснованы с теоретической точки зрения. В некоторых образцах поливинилового спирта отмечалось также наличие карбоксильных групп. Молярное содержание карбоксильных групп в поливиниловом спирте определялось, например, методом электропроводности. Процентное содержание COOH-групп в полимере вычислялось исходя из степени полимеризации, определенной вискозиметрическим методом, и составляло (для хорошо фракционированных образцов) около

\* Flory, J. Polymer Sci., 3, 880 (1948).



одной группы  $\text{COOH}$  на макромолекулу. Содержание  $\text{COOH}$ -групп в поливиниловом спирте, полученном из поливинилацетата, полимеризованного в сложном эфире янтарной кислоты, равно 2 и в сложном эфире малеиновой кислоты — 1.\*

Однако в вопросе о содержании в цепи поливинилового спирта карбоксильных и других групп и причинах изменения вязкости в процессе омыления поливинилацетата все еще нет полной ясности, что может объясняться чрезвычайной чувствительностью поливинилацетата и поливинилового спирта к малейшему изменению условий их получения (полимеризация, омыление) и наличию ничтожного количества примесей, приводящих к получению огромного числа модификаций поливинилового спирта, отличающихся друг от друга в тонких деталях их макромолекулярной структуры и поведения во взаимоотношениях с растворителями и различными химическими реагентами. Большую роль играет также способность поливинилового спирта к различным реакциям внутри цепей и между цепями за счет гидроксильных групп, без вступления в эту реакцию каких-либо посторонних реагентов (за исключением каталитического воздействия).

**Дегидратация поливинилового спирта.** К таким реакциям относится, в частности, реакция дегидратации поливинилового спирта. Возможность таких реакций предполагалась еще Штаудингером,\*\* который имел в виду отщепление воды, образование внутренних эфиров и циклизацию.

Коршак и Замятина\*\*\* получили также не растворимую в воде и водных щелочах модификацию поливинилового спирта при водно-щелочном омылении поливинилацетата, если последнее проводилось при длительном кипячении раствора. В этих условиях поливиниловый спирт (по предположению авторов) частично дегидратируется (отщепляя воду с образованием простых эфирных связей между молекулами). Этот поливиниловый спирт, однако, способен к набуханию и может реацетилироваться. Однако ни доказательств возможности протекания этих реакций, ни строения получаемых продуктов приведено не было.

Дегидратация поливинилового спирта была проведена Ушаковым, Арбузовым и Ростовским,\*\*\*\* которые наблюдали выделение воды при нагревании поливинилового спирта кислого гидролиза с бензолом и после этого с ксилолом в приборе Дина и Старка. Кипячение с бензолом продолжалось до прекращения выделения воды, затем бензол сливался, и вместо него наливался ксилол. Нагревание с ксилолом также продолжалось до прекращения выделения воды. При этом были получены нерастворимые продукты, которым авторами приписывалось строение простых внутренних эфиров.

В цитированной выше работе Коршака и Замятиной\*\*\*\*\* при омылении полихлорвинила щелочами авторы получили продукт следующего строения:  $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ , т. е. содержащий звенья, которые могли образоваться при дегидратации поливинилового спирта. Более подробно реакция дегидратации поливинилового спирта была исследовала Ушаковым, Гавуриной и др.\*\*\*\*\*

\* Eguchi и др., Chem. High Polymers (Japan), 15, № 153, 83 (1958).

\*\* Staudinger, Ber., 60, 1782 (1927).

\*\*\* В. Коршак, В. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 106 (1946).

\*\*\*\* С. Ушаков, И. Арбузова, Е. Ростовский, ЖПХ, 19, 128 (1946).

\*\*\*\*\* В. Коршак, В. Замятина, ЖПХ, 14, 809 (1941).

\*\*\*\*\* С. Ушаков, Р. Гавурина, Х. Цубина, Сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений», Изд. АН СССР, М.—Л., стр. 182 (1949).

Исходным сырьем служил поливинилацетат с вязкостью 11—15 сп. Из поливинилацетата были получены различными методами образцы поливинилового спирта. Опыты по дегидратации проводились в прибор Дина и Старка. Навеска поливинилового спирта, помещенная в прибор, последовательно подвергалась многочасовому нагреву (40—60 час.) сначала с бензолом, затем с ксилолом. В процессе нагрева наблюдалось медленное выделение бесцветной жидкости, собиравшейся в градуированной ловушке. Для характеристики ее были определены удельный вес, точка кипения, точка замерзания, коэффициент рефракции, смешиваемость с бензолом и спиртом, кислотность и содержание окисляемых веществ (окислением перекисью водорода в щелочной среде). Все показатели соответствовали чистой воде.

Количество выделившейся воды сопоставлялось с количеством воды, которое теоретически может выделиться при полном отщеплении всех гидроксильных групп из молекулы поливинилового спирта. В табл. 95 приведены данные некоторых опытов по дегидратации различных образцов поливинилового спирта.

Наибольшее выделение воды наблюдается у образцов поливинилового спирта, полученных методом кислотного гидролиза в присутствии серной кислоты. Для одного и того же катализатора дегидратирующий эффект возрастает с увеличением кислотности образца, хотя строгой закономерности при этом не наблюдается. Образцы, обладающие нулевой кислотностью, достигаемой в процессе получения продуктов или при последующей нейтрализации, не подвергаются дегидратации и не изменяют первоначального цвета.

Добавка минеральных кислот, как и следовало ожидать, вызывает сильную дегидратацию поливинилового спирта. Муравьиная кислота и, по-видимому, другие органические кислоты не влияют на процесс дегидратации.

Таблица 95  
Дегидратация поливинилового спирта

| Катализатор при получении образца | Кислотность (мг КОН на 1 г продукта) | Количество выделяемой воды, % от теории |
|-----------------------------------|--------------------------------------|---|
| Серная кислота . . . . .          | 6.3                                  | 53.4                                    |
| Серная кислота * . . . . .        | 2.6                                  | 52.5                                    |
| β-нафталинсульфокислота . . . . . | 0                                    | 0                                       |
| HCl — газ . . . . .               | 5.1                                  | 17.6                                    |
| Соляная кислота . . . . .         | 2.4                                  | 10.9                                    |
| Хлорная кислота . . . . .         | 0                                    | 0                                       |
| Едкое кали . . . . .              | 0                                    | 0                                       |

Весьма сильный дегидратирующий эффект (выделение воды до 75% от теории) вызывает добавка щелочей, вводимых в большом количестве в сухом виде или в виде концентрированных растворов.

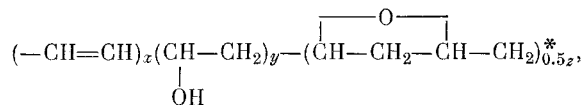
Высушенные продукты дегидратации представляли собой темноокрашенные порошки различных оттенков от светло- до темно-коричневого, не растворимые в воде и органических растворителях.

Продукты дегидратации анализировались на содержание гидроксильных групп и двойных связей. Определение гидроксильных групп производилось методом

\* Образец дополнительно отмыт.

фталирования в среде пиридина, а двойных связей — бромированием по Кауфману при температуре 50—55°. Результаты анализов сведены в табл. 96.

Исходя из представлений об одновременном отщеплении воды от двух соседних и двух несоседних атомов углерода, молекула продукта дегидратации может быть изображена следующей формулой:



тогда

$$\frac{100 - x - y}{2} = 0.5z,$$

где  $x$ ,  $y$  и  $z$  — молярные проценты соответствующих функциональных групп в молекуле.

Таблица 96

Состав продуктов дегидратации поливинилового спирта

| № опыта | Йодное число |           | Содержание ОН, вес. % | Молярное содержание функциональных групп |      |      | Условия сушки продукта дегидратации |
|---------|--------------|-----------|-----------------------|--|------|------|-------------------------------------|
|         | найденно     | вычислено |                       | $x$                                      | $y$  | $z$  |                                     |
| 1       | 85.0         | 110.0     | 3.7                   | 14.4                                     | 7.5  | 78.0 | На воздухе.                         |
| 2       | 103.0        | 107.0     | 2.5                   | 14.4                                     | 5.0  | 80.6 | В токе углекислоты.                 |
| 4       | 11.4         | 51.0      | 30.4                  | 8.2                                      | 73.0 | 18.8 | На воздухе.                         |
| 8       | 145.5        | 148.0     | 6.0                   | 19.6                                     | 12.1 | 68.3 | В токе углекислоты.                 |
| 9       | 194.9        | 194.2     | 4.0                   | 25.2                                     | 7.9  | 66.9 | То же.                              |
| 10      | 116.6        | 113.0     | 6.7                   | 15.5                                     | 13.7 | 70.5 | » »                                 |

Молярный процент ангидридных групп включает ангидридные связи как внутри одной молекулы, так и между двумя соседними цепями полимера. На возможность образования междумолекулярных «сшивок» указывает нерастворимость полученных продуктов.

Для различных образцов дегидратированного поливинилового спирта было определено расчетным путем численное значение  $x$ ,  $y$  и  $z$ . Выведенные уравнения, связывающие величины  $x$  и  $y$  с количеством выделившейся воды и содержанием гидроксидов в продуктах дегидратации, имеют следующий вид:

$$100 + (x - y) = 2c;$$

$$\frac{1700y}{4400 - 18c} = d,$$

где  $c$  — количество выделившейся воды (в % от теории);  $d$  — содержание гидроксидов в продукте дегидратации.

Во всех случаях, когда была применена сушка в токе углекислоты, было получено достаточно близкое совпадение рассчитанных и экспериментально найденных йодных чисел, а также наблюдались сравнительно небольшие расхождения в величинах элементарного состава. Это указывает на справедливость предложенной суммарной формулы продуктов дегидратации поливинилового спирта. Наличие двойных связей в молекуле дегидратированного поливинилового спирта было далее подтверждено опытами по окислению продуктов дегидратации.

\* Ангидризованные группы обозначены условно для удобства расчетов.

Окисление производилось при комнатной температуре при непосредственном воздействии воздуха. Количественной характеристикой процесса окисления служило изменение йодного числа и элементарного состава, а в некоторых опытах — непосредственное измерение количества присоединившегося кислорода.

Изучение этой реакции показало, что окисление продукта при невысоких температурах протекает весьма медленно. Однако в течение первых двух суток окисление протекает с достаточно большой скоростью.

Во всех образцах снижение йодных чисел сопровождалось значительным увеличением содержания кислорода, причем сопоставление этих величин указывает на присоединение двух атомов кислорода на каждую исчезнувшую двойную связь.

Для соответствующих расчетов были использованы данные о содержании функциональных групп в образцах до окисления.

Расчет производился на основании следующих соотношений:

$$M_{\text{ок.}} = M + 32k = 3500 - 9(x - y) + 32k;$$

$$x - k = \frac{0.01 J_2 M_{\text{ок.}}}{254},$$

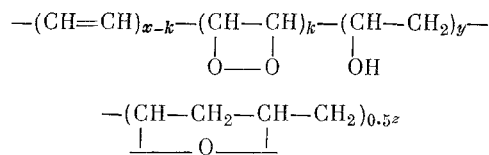
где  $k$  — молярное содержание окисленных групп;  $J_2$  — экспериментально найденное йодное число окисленного продукта;  $M_{\text{ок.}}$  — условный молекулярный вес окисленного продукта;  $M$  — условный молекулярный вес продукта дегидратации для цепи из 100 звеньев мономера.

По ранее рассчитанным величинам  $x$  и  $y$  для данного образца до окисления и по аналитически найденному йодному числу после окисления рассчитывалось значение  $k$ .

На основании полученных результатов был рассчитан элементарный состав окисленных образцов, который затем сопоставлялся с аналитически найденным. Наблюдалось довольно хорошее совпадение между найденными и расчетными величинами.

Наблюдавшиеся факты присоединения двух атомов кислорода дают основание предположить образование перекисных группировок в продуктах окисления.

Окисленным продуктам может быть приписано строение



. Наличие перекисных групп в продуктах дегидратации было подтверждено качественными реакциями.

Таким образом, было установлено, что способность поливинилового спирта дегидратироваться под влиянием термических воздействий (в пределах 80—140°) зависит от рода катализатора, примененного при его получении, и от кислотности образца. Наибольшая потеря воды наблюдалась у образцов, полученных методом кислого гидролиза в присутствии серной кислоты. Образцы поливинилового спирта, обладающие нулевой кислотностью, не подвергаются дегидратации (в указанных температурных границах).

Окисление производилось при комнатной температуре при непосредственном воздействии воздуха. Количественной характеристикой процесса окисления служило изменение йодного числа и элементарного состава, а в некоторых опытах — непосредственное измерение количества присоединившегося кислорода.

Изучение этой реакции показало, что окисление продукта при невысоких температурах протекает весьма медленно. Однако в течение первых двух суток окисление протекает с достаточно большой скоростью.

Во всех образцах снижение йодных чисел сопровождалось значительным увеличением содержания кислорода, причем сопоставление этих величин указывает на присоединение двух атомов кислорода на каждую исчезнувшую двойную связь.

Для соответствующих расчетов были использованы данные о содержании функциональных групп в образцах до окисления.

Расчет производился на основании следующих соотношений:

$$M_{\text{ок.}} = M + 32k = 3500 - 9(x - y) + 32k;$$

$$x - k = \frac{0.01 J_2 M_{\text{ок.}}}{254},$$

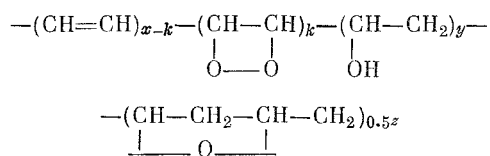
где  $k$  — молярное содержание окисленных групп;  $J_2$  — экспериментально найденное йодное число окисленного продукта;  $M_{\text{ок.}}$  — условный молекулярный вес окисленного продукта;  $M$  — условный молекулярный вес продукта дегидратации для цепи из 100 звеньев мономера.

По ранее рассчитанным величинам  $x$  и  $y$  для данного образца до окисления и по аналитически найденному йодному числу после окисления рассчитывалось значение  $k$ .

На основании полученных результатов был рассчитан элементарный состав окисленных образцов, который затем сопоставлялся с аналитически найденным. Наблюдалось довольно хорошее совпадение между найденными и расчетными величинами.

Наблюдавшиеся факты присоединения двух атомов кислорода дают основание предположить образование перекисных группировок в продуктах окисления.

Окисленным продуктам может быть приписано строение



. Наличие перекисных групп в продуктах дегидратации было подтверждено качественными реакциями.

Таким образом, было установлено, что способность поливинилового спирта дегидратироваться под влиянием термических воздействий (в пределах 80—140°) зависит от рода катализатора, примененного при его получении, и от кислотности образца. Наибольшая потеря воды наблюдалась у образцов, полученных методом кислого гидролиза в присутствии серной кислоты. Образцы поливинилового спирта, обладающие нулевой кислотностью, не подвергаются дегидратации (в указанных температурных границах).

Термическая обработка поливинилового спирта (в пределах 80—140°) в присутствии значительного количества едких щелочей (в виде твердой щелочи или концентрированных растворов) вызывает сильную дегидратацию поливинилового спирта.

Продукты дегидратации поливинилового спирта склонны к присоединению кислорода даже при непосредственном действии воздуха. На каждую исчезнувшую двойную связь присоединяется два атома кислорода, что дает основание предположить наличие перекисной структуры, подтверждаемой также качественными определениями.

### ФИЗИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Основные данные о физической структуре поливинилового спирта получены на основе рентгено- и электронографического его исследования. Подавляющее большинство исследователей считает поливиниловый спирт кристаллическим соединением. Оно не имеет определенной температуры

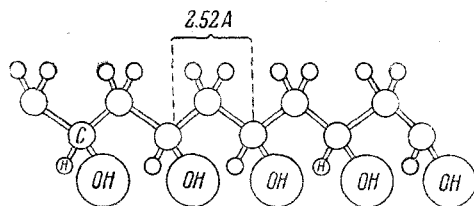


Рис. 56. Структура поливинилового спирта по Мунн.

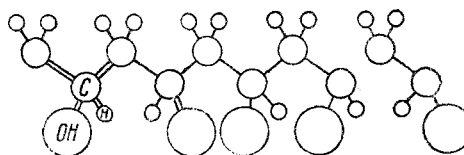


Рис. 57. Структура поливинилового спирта по Бунну.

плавления, размягчается при нагревании и вновь кристаллизуется при растяжении\* и дает резко очерченную диаграмму волокна.

Для молекулярного периода, исходя из текстурдиаграммы, приводятся различные значения. Так, Галле и Гофман\*\* приводят для периода идентичности цифры 2.57 Å. По Мунн,\*\*\* эта величина составляет 2.52 Å, из чего вытекает, что углеродная цепь представляет собой плоский зигзаг, и гидроксильные группы должны принадлежать чередующимся углеродным атомам и находиться в соответствующих стереоположениях (рис. 56). Таким образом, поливиниловый спирт отвечает цис-конфигурации. Мунн нашел, что все рефлексy на текстурдиаграмме (около 30 рефлексy) удовлетворяют строению орторомбической ячейки с размерами  $a = 7.82$  Å,  $b = 2.52$  Å,  $c = 5.60$  Å, через которую проходят две цепные молекулы. Плотность, рассчитанная исходя из этой ячейки, равна 1.31, что немного больше найденной опытом величины 1.293. На диаграмме отсутствуют ОКЛ-рефлексy с нечетным  $K$ , что находится в противоречии со структурой Мунн, исходя из которой, следовало бы ожидать заметной интенсивности рефлексy ОКЛ для нечетных  $K$ . Бунн\*\*\*\* предложил более вероятную модель (рис. 57), в которой в отличие от правильного

\* K. Meyer. Natural and Synthetic High Polymers. Interscience, New York (1942).

\*\* Halle, Hofman, Naturwissenschaften, 23, 770 (1935); Halle, Kolloid Z., 69, 324 (1934).

\*\*\* Money, J. Am. Chem. Soc., 63, 2828 (1941).

\*\*\*\* K. Bunn. Advances in Colloid Science, II. Interscience, (1946).

расположения ОН-групп (Муни) имеет место статистическое расположение в положении  $d$  и  $l$  в цепи 1,3-гликоля.

Гидроксильные группы, однако, несомненно расположены по одной стороне цепи. Это обстоятельство требует некоторого пояснения, так как ацетатные группы исходного поливинилацетата не занимают такого положения. В аморфном поливинилацетате эти группы расположены вдоль цепи в нерегулярном чередовании справа и слева относительно главной цепи. Однако если при гидролизе отщепляется вся группа  $—O—CO—CH_3$ , то левый углеродный атом цепи (в данный момент) несет только один атом водорода, а другая связь свободна; атом водорода может перейти под действием некоторого локального возбуждения из одного пространственного положения в другое, например, гидроксильная группа, принадлежащая соседнему углеродному атому цепи, может реагировать с водородом.

Таким образом, нерегулярно построенный поливинилацетат при омылении может перейти в регулярно построенный поливиниловый спирт.\*

Однако для объяснения необязательно исходить из предположения о стереохимической нерегулярности строения поливинилового спирта, как предположил Бунн. Такой же результат может быть получен, если предположить, что вторая молекулярная цепь в отдельной ячейке перемещается от первой на  $1.26 \text{ \AA}$  (длина C-атома в зигзагообразной цепи) в направлении оси волокна вверх или вниз. При наилучшем согласовании параметров с наблюдаемыми интенсивностями размеры ячейки получаются:  $a = 7.83 \text{ \AA}$ ,  $b = 2.52 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.53 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 87$ .\*\*

Электронографическое исследование растянутых пленок поливинилового спирта, проведенное Дистлером и Пинскером,\*\*\* показало (пленки получались путем выливания водного раствора поливинилового спирта на целлюлоидную подложку, которая затем растворялась в амилацетате), что электронограммы принципиально сходны с рентгенограммами. Новые рефлексы, которые наблюдаются на растянутых пленках, лежат в направлении, параллельном к оси растяжения. Согласно выводам авторов, поливиниловый спирт содержит множество упорядоченных областей различной формы и размеров, внутри которых жесткие участки соседних цепей более или менее правильно взаимоориентированы. При растяжении происходит перегруппировка этих областей и ориентация в направлении оси растяжения.

Электронно-дифракционные изображения являются размытыми, что является следствием небольшого размера упорядоченных областей. Линейные размеры таких упорядоченных областей для поливинилового спирта имеют порядок  $10—30 \text{ \AA}$ . С увеличением степени растяжения увеличивается регулярность строения упорядоченных областей, без существенного изменения их размеров, только при больших растяжениях (500—600%) наблюдается увеличение размеров упорядоченных областей. Структура таких кристаллитов определяется водородными связями, возможность образования которых естественно вытекает из структуры самой молекулы.\*\*\*\*

Как водородная связь, так и дипольное взаимодействие гидроксильных групп может осуществляться как между отдельными макромолекулами,

\* К. Бунн. Химия больших молекул, сб. 2. Изд. ИЛ, М., стр. 180 (1948).

\*\* Sakurada, Fuchino, Okada, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 23, 78 (1950).

\*\*\* Г. Дистлер, З. Пинскер, ЖФХ, 23, 1281 (1949); 24, 1152 (1950).

\*\*\*\* С. Журков и Б. Левин, ДАН СССР, 67, 89 (1949); 77, 269 (1950).

так и между звеньями одной макромолекулярной цепи. Как известно из ряда опытов по комбинационному рассеянию света и инфракрасным спектрам поглощения, водородная связь очень сильно изменяет частоту  $3660\text{ см}^{-1}$  колебания группы  $\text{—OH}$ , уменьшает ее на сотни обратных сантиметров. Межмолекулярная связь проявляется, таким образом, косвенно, на внутримолекулярном колебании группы  $\text{—OH}$ , расположенной в области около  $3\text{ м}$  (рис. 58).

Наличие водородной связи в поливиниловом спирте, обнаруживаемое в спектре поливинилового спирта широкой полосой около  $3\text{ м}$ ,\* было доказано рядом исследователей.

В работе Блута показано наличие в спектре полос  $3350\text{ см}^{-1}$  ( $\text{OH}$ -группы),  $2940\text{ см}^{-1}$  ( $\text{C—H}$ ) и  $1435\text{ см}^{-1}$ . Наряду с этим, например в области от  $1000\text{ см}^{-1}$  до  $1400\text{ см}^{-1}$ , наблюдается пять полос при  $1380$ ,  $1330$ ,  $1240$ ,  $1135$  и  $1085\text{ см}^{-1}$ , которые, вероятно, связаны с колебаниями замещающих групп в цепи, причем последняя полоса является результатом колебания  $\text{C—O}$  связи. Полоса при  $1380\text{ см}^{-1}$  расположена в области, характерной для частот колебания группы  $\text{C—CH}_3$ , что наводит авторов на мысль, что полимер содержит метильные группы в цепи или на конце цепи (а может быть, в обоих положениях).

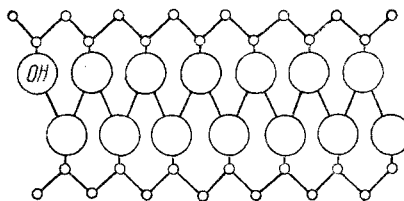


Рис. 58. Схема молекулярного взаимодействия в кристаллитах поливинилового спирта.

Исследование инфракрасных спектров поглощения поливинилового спирта Гроссом и Рыскиным\*\* при различных температурах осветило вопрос о роли водородной связи.

Дифференциальные кривые имеют два максимума: один при  $\lambda \approx 3.16\text{ м}$  и другой при  $\lambda \approx 2.79\text{ м}$ . Известно, что область, где расположен максимум около  $3.16\text{ м}$ , соответствует колебаниям вибраторов  $\text{O—H}$ , «ассоциированных» посредством водородной связи, максимум же около  $2.79\text{ м}$  соответствует колебаниям свободных гидроксильных групп.

Таким образом, в поливиниловом спирте присутствуют как ассоциированные водородной связью, так и свободные  $\text{OH}$ -группы.

При комнатной температуре около  $70\%$  гидроксидов находится в связанном состоянии. При нагревании до температуры размягчения поливинилового спирта ( $50\text{—}60^\circ$ ) начинается разрушение водородных связей и уменьшение числа ассоциированных  $\text{OH}$ -групп. При дальнейшем повышении температуры концентрация свободных гидроксидов возрастает и достигает максимума при  $150^\circ$ . Журков и Левин\*\*\* также подвергали поливиниловый спирт (в виде пленок из многократно переосажденного продукта) спектроскопическому исследованию. Опыты показали, что спектр поливинилового спирта имеет три полосы поглощения с максимумами  $1.75$ ,  $1.60$  и  $1.49\text{ м}$ . Интенсивность и положение их остаются неизменными при нагревании до  $50\text{—}60^\circ$ . При повышении температуры выше этой границы спектр заметно изменяется. Интенсивность полосы «связанных»  $\text{OH}$ -групп

\* Thomson, Torkington, Trans. Farad. Soc., 41, 246 (1945); Blout, J. Am. Chem. Soc., 70, 862 (1948); Elliott, J. Chem. Phys., 16, 877 (1948).

\*\* Е. Гросс, Я. Рыскин, Сборник, посвященный 70-летию акад. А. Ф. Иоффе, Изд. АН СССР, стр. 249 (1950).

\*\*\* С. Журков и Б. Левин. Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., стр. 28 (1952).



вблизи  $1.60 \mu$  уменьшается. Одновременно наблюдается возрастание поглощения с коротковолновой стороны полосы при  $1.49 \mu$ , которая преобразуется в резкий максимум  $1.42 \mu$  при температуре  $130-150^\circ$ , что указывает на присутствие свободных ОН-групп, содержание которых увеличивается при повышении температуры. При охлаждении полимера свободные гидроксилы вновь связываются водородными связями.

Разрушение водородных связей отвечает началу проявления в поливиниловом спирте свойств высокоэластичности. Таким образом, данные Гросса и Рыскина и Журкова и Левина в основном соответствуют друг другу (Журков вел работу на первом обертоне колебания ОН-групп, Гросс

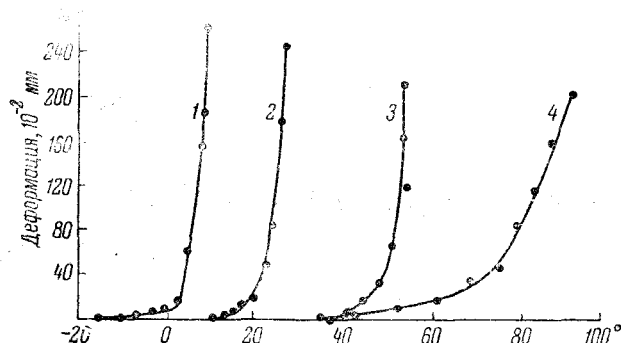


Рис. 59. Зависимость деформации различных полимеров от температуры ( $\sigma=50 \text{ кг/см}^2$ ; подъем температуры  $1^\circ$  в 5 мин.).

1 — поливиниловый спирт + 10 мол. % глицерина; 2 — поливинилацетат; 3 — поливинилбутираль; 4 — поливиниловый спирт.

работал в другой спектральной области, где расположено основное валентное колебание ОН-группы).

Исследовались также инфракрасные спектры поглощения пленок поливинилового спирта, набухших в воде\* при различных условиях предварительной обработки, при  $25^\circ$  в течение 2 дней. Предварительная обработка порошка поливинилового спирта, из которого изготовлялась пленка, сводилась к нагреву при  $100^\circ$  в течение 15 мин. или при  $160^\circ$  в течение 10 мин. Интенсивность полосы поглощения  $1146 \text{ см}^{-1}$  (чувствительна к изменению кристалличности) увеличивается при высушивании пленок, полученных из непрогретых и прогретых при  $100^\circ$  порошков. В пленках, полученных из поливинилового спирта, прогретого при  $160^\circ$ , интенсивность указанной полосы мало зависит от степени набухания.

Наряду с данными рентгеновского анализа и электронной дифракции сведения о структуре поливинилового спирта могут быть получены и при исследовании его механической деформации в широком интервале температур. Такое исследование было выполнено Баргом и Мельтевой.\*\* Был показан ряд существенных отличий в поведении поливинилового спирта от типичных аморфных полимеров. Различие между поливиниловым спиртом и аморфными полимерами наблюдается в характере кривых растяжения и зависимости от температур при постоянном напряжении. Для ряда аморфных полимеров эти кривые, имеющие экспоненциальный характер, пре-

\* Nitta и др., Chem. High Polymers (Japan), 13, 45 (1956).

\*\* Э. Барг, Н. Мельтева, ДАН СССР, 92, 307 (1953).

ставляют две почти перпендикулярные прямые, соединенные небольшим искривленным участком (рис. 59).

На рис. 60 показаны кривые зависимости скорости деформации от температуры двух образцов поливинилового спирта, полученных щелочным и кислотным гидролизом одного и того же образца поливинилацетата ( $[\eta]=1.6$ ).

Как видно из рисунка, после первоначального прямолинейного участка при температуре около  $60^\circ$  кривая на широком участке становится зигзагообразной, что указывает на чередование ускорения и замедления деформации с ростом температуры. Лишь при  $100-120^\circ$  зигзагообразная кривая переходит в прямую, почти перпендикулярную оси абсцисс. Такой характер зависимости скорости деформации от температуры, не наблюдаемый для типичных аморфных полимеров, указывает на включение в состав основной аморфной фазы небольших кристаллических участков.

Характер кривой рис. 60 отражает, по мнению авторов, процесс плавления и образования кристаллитов.

Периодическое преобладание разрушения (плавления) кристаллитов приводит к увеличению скорости деформации, однако следующие за этим процессы, приводящие к преобладанию кристаллизации, вновь резко снижают скорость деформации.

Отличие в поведении поливинилового спирта по сравнению с аморфными полимерами наблюдалось и при изучении релаксации деформации пленок после длительных процессов растяжения (табл. 97). Растяжение пленок производилось при комнатной температуре ( $21-24^\circ$ ) в течение многих суток.

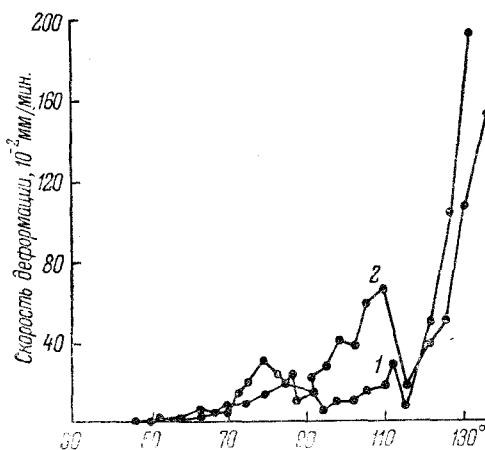


Рис. 60. Зависимость скорости деформации поливинилового спирта от температуры ( $\sigma=50$  кг/см<sup>2</sup>).

1 — поливиниловый спирт, полученный кислотным гидролизом поливинилацетата с  $[\eta]=1.6$  и содержанием 1.8% ацетильных групп; 2 — то же, щелочным гидролизом с содержанием 2.4% ацетильных групп.

Таблица 97

Остаточная деформация пленок различных полимеров после растяжения при комнатной температуре

| Полимер   | Температура стеклования, $^\circ\text{C}$ | Напряжение при растяжении, кг/см <sup>2</sup> | Время растяжения, сутки | Удлинение после растяжения, % | Остаточная деформация, % к удлинению |
|---|---|---|-------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|
| Поливинилацетат . . .                               | +28                                       | 68  | 13                      | 480                           | 0                                    |
| Поливинилбутираль . .                               | +45                                       | 80  | 38                      | 280                           | 0                                    |
| Поливиниловый спирт + 50 мол. % глицерина . . . . . | -25                                       | 50  | 20                      | 290                           | 0                                    |
| Поливиниловый спирт                                 | +75                                       | 120   | 45                      | 4                             | 60                                   |

Как видно из табл. 97, остаточная деформация для аморфных полимеров (в том числе для пластифицированного поливинилового спирта) равна нулю. В то же время пленки непластифицированного поливинилового спирта (несмотря на сравнительно небольшую величину достигнутой деформации) давали остаточную деформацию порядка 60%, которая не исчезала даже до 150—160°, т. е. до температуры, близкой к деструкции полимера. Авторы полагают, что остаточная деформация поливинилового спирта объясняется кристаллической структурой полимера, что закрепление цепей в кристаллической решетке не допускает их сокращения.

Можно предполагать, что при длительных процессах растяжения увеличиваются концентрация кристаллической фазы, размеры кристаллитов и соответственно температура плавления полимера. В этом случае плавление кристаллической фазы и образование полностью аморфного полимера могут быть достигнуты лишь при более высоких температурах, лежащих выше температуры деструкции полимера.

Представления о кристаллической структуре поливинилового спирта или во всяком случае о наличии наряду с аморфной фазой многочисленных объемных упорядоченных (кристаллических) областей широко привлекаются исследователями для объяснения различных явлений, наблюдаемых при физических и химических изменениях, протекающих в поливинилово-м спирте. Так, например,\* при изучении зависимости объема (удельный вес) поливинилового спирта как функции от температуры кривая объем—температура показала точку перегиба при температуре  $71 \pm 0.2^\circ$ , выше которой коэффициент термического расширения значительно больше, чем ниже ее. Повторное нагревание и охлаждение обнаружило явление гистерезиса, но точка перегиба сохранялась. Явление гистерезиса было объяснено увеличением степени кристалличности поливинилового спирта при нагревании выше точки перегиба.

Изменения в набухании и растворимости при нагревании порошкообразного поливинилового спирта в открытых и закрытых трубочках\*\* также были связаны с изменением кристалличности. Рентгеновское изучение реакции между поливиниловым спиртом и борной кислотой\*\*\* показало, что в 3%-м растворе борной кислоты поливиниловый спирт не растворялся, а происходило осаждение продукта, который даже после полного высушивания не показал никакой характерной кристаллической рентгенограммы поливинилового спирта.

В том случае, когда в раствор борной кислоты (выше 7.5%) погружались пленки или нити поливинилового спирта, кристаллические интерференции исчезали и оставались только аморфные.

Авторами было сделано заключение, что поливиниловый спирт реагирует с борной кислотой как полиспирт с образованием комплекса и установлением случайных поперечных связей между макромолекулами, что нарушает кристалличность поливинилового спирта и уменьшает действие тепловой обработки.

В ряде других работ делались попытки прямого определения степени кристалличности поливинилового спирта. Был разработан рентгеновский метод определения степени кристалличности полимеров, примененный к пленкам фракционированного поливинилового спирта.\*\*\* Степень поли-

\* J a n o, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 73, 708 (1952).

\*\* O k a j i m a, T a k a h a s h i, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 54, 334, 336 (1951).

\*\*\* O k a d a, S a k u r a d a, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 26, 94 (1951).

\*\*\*\* S a k u r a d a и др., Ricerca Scient., 25, Suppl., 715 (1955).

меризации исследованных образцов лежала в пределах 309—4570. «Кристаллизация» осуществлялась путем термообработки при 40, 80, 120, 160 и 200°.

Параллельно были также проведены определения плотности и степени набухания пленок в воде при 30°. Было показано, что степень кристалличности поливинилового спирта возрастает с увеличением температуры термообработки и повышением степени полимеризации. Наибольшая полученная степень кристалличности составляла 54%. Наблюдается примерно линейная зависимость между плотностью пленки и степенью кристалличности. При данной степени кристалличности ни температура термообработки, ни степень полимеризации не влияют на степень набухания. Незначительное возрастание степени кристалличности вызывает уже заметное уменьшение степени набухания.

Рентгенографическое исследование кристалличности поливинилового спирта было осуществлено также\* на волокнах, подвергавшихся нагреванию в сухом состоянии при различных температурах. Степень кристалличности определялась в зависимости от температуры и продолжительности нагревания (табл. 98).

Таблица 98

Степень кристалличности поливинилового спирта в зависимости от нагревания

| Температура нагревания . . . . .       | Высушенный на воздухе | 80      | 120      | 120    | 160      | 200      | 225      |
|--|-----------------------|---------|----------|--------|----------|----------|----------|
| Продолжительность нагревания . . . . . | То же                 | 60 мин. | 100 сек. | 5 мин. | 100 сек. | 100 сек. | 100 сек. |
| Кристалличность, % . . . . .           | 30                    | 50      | 48       | 49     | 53       | 64       | 68       |

Изменение интерференций поливинилового спирта в зависимости от нагревания иллюстрируется данными табл. 99.

Для достижения такой повышенной кристалличности необходимо, чтобы поливиниловый спирт не содержал боковых ацетильных групп (практически полное омыление поливинилового ацетата).

Таблица 99

Изменение интерференций поливинилового спирта в зависимости от нагревания

| Интерференция          | До нагревания, Å | После нагревания, Å |
|------------------------|------------------|---------------------|
| A <sub>1</sub> . . . . | 8.21             | 7.64                |
| A <sub>4</sub> . . . . | 4.60             | 4.54                |
| A <sub>5</sub> . . . . | —                | 3.84                |
| A <sub>6</sub> . . . . | —                | 3.13                |
| A <sub>8</sub> . . . . | —                | 2.77                |
| J <sub>0</sub> . . . . | 2.45             | 2.45                |
| J <sub>1</sub> . . . . | 2.22             | 2.22                |

В другой работе\*\* степень кристалличности пленок поливинилового спирта определялась путем изучения плотности, изотерм сорбции водяных паров и инфракрасных спектров. Испытывались пленки, подвергнутые термообработке при температуре 100, 160 и 193° и не подвергавшиеся такой обработке. Для определения степени кристалличности по плотности авторы использовали значение плотности кристаллической фазы, определенное рентгенографическим путем. На основании данных инфракрасной спектроскопии степень кристалличности оценивалась по полосе поглощения 1146 см<sup>-1</sup>. Величины степени кристалличности удовлетворительно согласуются друг с другом. С увеличением температуры термообработки

\* Sakurada и др., Symp. Makromol. Chem. (Torino), sept/okt. (1954).

\*\* Tadocoro и др., Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 559 (1955).

пленки степень кристалличности увеличивается. В пленках, прогретых при  $193^{\circ}$ , найденная линейная зависимость между степенью кристалличности и плотностью пленки нарушается, что авторы объясняют изменениями химической структуры поливинилового спирта при нагреве до такой температуры (дегидратация). Наличие химических изменений подтверждено ультрафиолетовыми спектрами пленок. Таким образом, полученные данные в основном аналогичны результатам предыдущей работы.

Иначе трактуются вопросы структуры поливинилового спирта академиком Каргиным и его школой на основе развитых им общих представлений о кристаллическом состоянии полимеров.\* Эти представления исходят из того, что кристалличность полимеров существенно отличается от кристалличности низкомолекулярных соединений. Поскольку определение параметров ячейки по дифракции рентгеновских лучей или электронов, даже в случае низкомолекулярных кристаллических веществ, не всегда является однозначным, то для полимеров, дающих менее четкие картины рассеяния, истолкование рентгено- и электронограмм часто приводит к ошибочным выводам.

Авторы указывают, что существует два резко различных типа кристаллов полимеров: одни представляют хорошо ограниченные образования микроскопических размеров, не обнаруживающие упорядоченности структуры в малых объемах, другие представляют собой неоформленные структурно упорядоченные области, малые по сравнению с длиной цепной молекулы. Неразрывно связанные для низкомолекулярных веществ термодинамические и структурные критерии для высокомолекулярных веществ расходятся, что в свою очередь ведет к недоразумениям, возникающим при трактовке результатов структурных исследований полимеров.

Те же авторы ранее, рассматривая особенности физических свойств полимеров,\*\* говорили: «Мы сразу приходим к выводу, что кристаллом полимера целесообразно называть лишь тело, в котором все звенья всех цепей расположены периодически. Очевидно, что, согласно изложенному, в кристалле высокополимера цепи должны быть „прямолинейными“. В том же случае, когда цепные молекулы расположены упорядоченно друг относительно друга (например, в смысле зависимости направлений осей симметрии отдельных цепей), но отсутствует их „прямолинейность“, мы, очевидно, имеем случай жидкокристаллической фазы».

В работе, посвященной структуре поливинилового спирта, Каргин и Петров,\*\*\* исходя из невозможности решить вопрос о фазовом состоянии полимера непосредственно из отдельных рентгенограмм, для однозначного решения этого вопроса произвели сравнение рентгенограмм поливинилового спирта при температурах выше и ниже температуры стеклования. Отсутствие изменений в рентгенограммах ниже и выше температуры стеклования, по мнению авторов, однозначно указывает на аморфную стеклообразную структуру.

Испытанные пленки поливинилового спирта получались из 10%-х водных растворов и растягивались при повышенной температуре. Периоды идентичности поливинилового спирта (в  $\text{\AA}$ ), по данным авторов, совпадают с данными Галле и Гофмана и Марвела и Денуна\*\*\*\* и резко расходятся с данными Натта-Ригамонти.\*\*\*\*\*

\* В. Каргин, Г. Слонимский, Успехи химии, 24, 785 (1955).

\*\* В. Каргин, Г. Слонимский, ЖФХ, 15, 1022 (1941).

\*\*\* В. Каргин, И. Петров, ЖФХ, 25, 345 (1951).

\*\*\*\* H a l l e, H o f m a n n, Naturwissenschaft., 23, 770 (1935); Marvel, Denoon, J. Am. Chem. Soc., 60, 1045 (1938).

\*\*\*\*\* N a t t a, Atti Acad. Lincei (fisiche-matem. classe), 24, 143 (1943).

По исследованиям авторов, оказалось, что положение интерференций и их относительная интенсивность неизменны в интервале от комнатной температуры до  $160^{\circ}$ . На основании этих наблюдений было сделано заключение, что поливиниловый спирт имеет аморфную структуру и его рентгеновская картина целиком обусловлена внутримолекулярным рассеиванием и наличием ближнего порядка между цепями.

При оценке этого вывода следует, однако, иметь в виду высказанное Каргиным и Слонимским в упомянутой работе 1941 г. определение «кристалла высокополимера», а также то, что под аморфной структурой понимается (В. Каргин, И. Петров) структура, «аналогичная жидкостной, в которой отнюдь не исключается возможность образования небольших упорядоченных областей с наличием ближнего порядка в расположении структурных единиц (разрядка наша, — С. У.)».

Позднее Каргин указывал, что высокая степень упорядочения может быть достигнута в полимерах двумя путями: или при кристаллизации полимера, или при взаимной ориентации цепных молекул, возникающей при деформации и особенно при течении полимеров. Смешение порядка, возникающего при ориентации и при кристаллизации полимеров, является постоянным источником недоразумений при оценке фазового состояния полимеров.

Необходимо разграничить элементы упорядоченности, создаваемые регулярным строением цепей, и упорядоченность, возникающую при кристаллизации. Обнаруженное наличие высокой упорядоченности в ряде аморфных полимеров позволяет сделать предположение, что хорошая взаимная упорядоченность цепных молекул может возникать уже в аморфном состоянии и является необходимым, хотя и недостаточным, условием для кристаллизации полимеров. Кристаллизация полимеров является лишь последним звеном в процессах взаимного упорядочения цепей, происходящих в пределах аморфного состояния полимеров, которое нельзя смешивать с фазовыми превращениями.\*

Приведенные положения вносят некоторую ясность и в вопрос различной трактовки кристалличности поливинилового спирта.

#### АНАЛИЗ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Аналитическая характеристика поливинилового спирта сводится к определению летучих, содержания золы, кислотности и эфирного числа, растворимости и вязкости.

Содержание летучих определяется путем высушивания навески поливинилового спирта (5 г) при  $60^{\circ}$  до постоянного веса. Навеска помещается тонким слоем на взвешенный фильтр.

Содержание золы определяется при сжигении 1 г полимера в тигле, снабженном крышечкой. После охлаждения смачивают остаток несколькими каплями серной кислоты и нагревают закрытый крышечкой тигель на песчаной бане, а затем в муфеле до постоянного веса. Разница веса тигля дает вес сульфатированного остатка. В некоторых случаях определяется содержание железа (обычное содержание  $\leq 0.005\%$ ).

Растворимость характеризуется путем помещения 2 г поливинилового спирта и 98 г воды в колбу с обратным холодильником. Смесь

\* В. Каргин. Тезисы доклада «Структура и фазовые состояния полимеров», ОХН АН СССР, 28 июня 1957 г.

нагревается до  $80^{\circ}$  при перемешивании. Необходимо снимать осадок, прилипающий к стенкам колбы. Через 8 час. отмечают, имеет ли место полное растворение продукта. Если остается нерастворимый осадок, то определяют его вес на промытом водой взвешенном фильтре, после отмывки горячей водой. Полнота отмывки контролируется испарением капли промытой воды на стекле. Рекомендуется также оценивать методом визуального наблюдения (окраска, мутность и др.) 10%-й раствор поливинилового спирта в воде.

**Вязкость** определяется различными методами в водном растворе поливинилового спирта. При определении в вискозиметре Боме применяется 2%-й раствор поливинилового спирта. Определение производится при  $56^{\circ}$ . Число Фикентчера  $K$  определяется в 1%-м растворе в вискозиметре Геплера. Применяются также вискозиметры Кохиуса и Оствальда.

**Кислотное и эфирное число.** Кислотное число служит мерой содержания в поливиниловом спирте серной кислоты (при получении поливинилового спирта методом кислотного гидролиза). В хорошо отмытом продукте серная кислота находится в виде кислого эфира. Определение производится путем титрования щелочью водного раствора. Эфирное число указывает на содержание в поливиниловом спирте остаточных ацетильных групп, которое в полностью омыленных технических продуктах не должно превышать 2.0%. Определение эфирного числа производится путем обработки поливинилового спирта избытком водного раствора NaOH при нагревании под обратным холодильником и оттитровывании не вошедшей в реакцию щелочи кислотой.

#### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Химические свойства поливинилового спирта определяются его структурой и, в основном, наличием вторичных спиртовых групп. В химическом отношении поливиниловый спирт в некоторой степени аналогичен целлюлозе. Содержание OH-групп в поливиниловом спирте составляет 38.64 вес. % против 31.48 вес. % в целлюлозе. Поэтому аналогичные реакции, протекающие при взаимодействии с гидроксильными группами поливинилового спирта, могут повлечь за собой еще более глубокие изменения свойств, чем это имеет место при реакциях с целлюлозой (при полном замещении гидроксильных групп).

Реакции с поливиниловым спиртом, содержащим равноценные вторичные спиртовые группы, протекают более закономерно и дают более четкие результаты, чем реакции с целлюлозой, содержащей первичные и вторичные спиртовые радикалы, отличающиеся различной реакционной способностью.

Структура цепи поливинилового спирта в отличие от целлюлозы допускает также большую свободу протекания реакций, проходящих с одновременным использованием соседних гидроксильных групп. Реакции поливинилового спирта являются реакциями, типичными для многоатомных спиртов. Он способен образовывать сложные и простые эфиры, реагировать с металлическим натрием, реагировать с альдегидами и кетонами, образовывать ксантогенат с  $CS_2$  и NaOH и др.

#### Получение сложных эфиров поливинилового спирта

**Ацетилирование поливинилового спирта.** На получение уксусных эфиров поливинилового спирта указывалось выше, при рассмотрении вопроса об изменении молекулярного веса полимеров при омылении.

поливинилацетата и реацетилировании полученного при этом поливинилового спирта и структуре (в связи с этим) цепи поливинилового спирта.

Реакция ацетилирования поливинилового спирта изучалась многими исследователями. Основным методом ацетилирования является действие на поливиниловый спирт уксусного ангидрида в пиридине. Ацетилирование осуществлялось также с применением хлористого ацетила или уксусного ангидрида и  $\text{ZnCl}_2$ .

Например,\* 8 г поливинилового спирта и 200 г хлористого ацетила встряхивались в течение 3 недель, после чего наблюдалось полное растворение поливинилового спирта. После отсасывания хлористого ацетила остаток обрабатывался водой, и поливинилацетат получался в виде хлопьевидной массы, которая очищалась растворением в бензоле и осаждением метиловым эфиром. Для ацетилирования уксусным ангидридом в присутствии  $\text{ZnCl}_2$  10 г поливинилового спирта нагревались с 50 г уксусного ангидрида и 2 г безводного  $\text{ZnCl}_2$  в течение 3 дней до температуры  $60^\circ$ . Затем реакционная масса выливалась в воду и полученный продукт очищался, так же как при ацетилировании, хлористым ацетилом. В указанных случаях не удалось получить полностью ацетилированного поливинилового спирта.

Описание ацетилирования поливинилового спирта с применением уксусного ангидрида и пиридина (Мак-Дауэл и Кенион) приведено выше. Эта реакция была ранее осуществлена Германом и Генелем, а затем многократно воспроизводилась в работах Штаудингера, Фрея и Штарка, Штаудингера и Варта, Блейки и Крози, Марвела и Декунa и др. По данным Коршака и Замятиной, полностью ацетилированный поливиниловый спирт был получен при ацетилировании смесью ледяной уксусной кислоты и уксусного ангидрида поливинилового спирта, предварительно обработанного путем набухания его в воде, последующего отсасывания воды и обезвоживания спиртом и эфиром.\*\*

Ушаков и Кононова применяли для полного ацетилирования поливинилового спирта следующий процесс:\*\*\* 4 г поливинилового спирта заливались 35 мл пиридина и выдерживались при комнатной температуре в течение 12 час. Затем приливалось 30 мл уксусного ангидрида и смесь нагревалась на кипящей водяной бане. Через 30 мин. полимер набухал настолько, что мешалка переставала перемешивать реакционную смесь. Через час весь полимер переходил в раствор. Через 3 часа от начала реакции смесь охлаждалась и разбавлялась 50 мл ацетона. Полимер осаждался из бесцветного раствора в избыток воды, тщательно промывался на фильтре, сушился и вновь переосаждался из ацетонового раствора. Перед окончательной сушкой полимеру придавалась пористая структура путем сублимации бензола из замороженного бензольного раствора полимера при температуре ниже плавления бензола.

Для проверки отсутствия деструкции цепей в процессе реакции полученный поливинилацетат омылялся до поливинилового спирта (метанолизом в абсолютном метаноле с 0.4% КОН). Характеристическая вязкость полученного поливинилового спирта была  $[\eta]=0.72$ , при вязкости исходного поливинилового спирта  $[\eta]=0.74$ .

Условия и результаты ацетилирования поливинилового спирта различными авторами представлены в табл. 100.

\* Staudinger, Frey, Stark, Ber., 60, 1782 (1927).

\*\* В. Коршак, В. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 109 (1946).

\*\*\* С. Ушаков и Т. Кононова, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 117 (1955).



### Формилирование поливинилового спирта

Формилирование поливинилового спирта изучалось Ушаковым, Гавуриной и Чеховской и Ушаковым и Кононовой.\*

В первой работе была сделана попытка получить поливинилформиат при непосредственном воздействии муравьиной кислоты на поливиниловый спирт.

В качестве исходного сырья применялся поливиниловый спирт, полученный при кислотном гидролизе поливинилацетата, с содержанием 1.3 вес. % ацетильных групп.

В опытах по формилированию поливинилового спирта пользовались 100%-й муравьиной кислотой. Температура, продолжительность реакции и количество катализатора варьировались в различных опытах.

Таблица 100

Условия и результаты ацетилирования поливинилового спирта

| Авторы                   | Условия омыления поливинилацетата   | Условия ацетилирования поливинилового спирта  | Степень ацетилирования, % |
|--------------------------|---|---|---------------------------|
| Staudinger, Frey, Stark. | В растворе метанола при избытке метилата Na, при комнатной температуре.                                       | Уксусный ангидрид + $ZnCl_2$ , 60°, 3 дня.  | Неполная                  |
| Marvel, Inskeep.         | В растворе метанола в присутствии $H_2SO_4$ , 2 часа.   | Уксусный ангидрид + пиридин, 2—24 часа.   | 80                        |
| Blaikie, Crozier.        | В спиртовом растворе в присутствии $H_2SO_4$ .  | Уксусный ангидрид + пиридин, 100°, 8 час.   | 93.7                      |
| Staudinger, Warth.       | В растворе диоксана, избыток NaOH.  | Уксусный ангидрид + пиридин, 60°, 20 дней.  | 98—100.8                  |
| Blaikie, Crozier.        | В метаноле, 0.2—0.4% KOH, при комнатной температуре.  | Уксусный ангидрид + пиридин, 100°, 8 час.   | 99.5—100                  |
| Dowell, Kenyon.          | В метаноле, 4% KOH.   | Уксусный ангидрид + пиридин, 4 часа.  | ~100                      |
| Коршак и Замятина.       | Щелочное или кислотное омыление (HCl) набухание поливинилового спирта в воде, промывка спирто-эфирной смесью. | Уксусный ангидрид + ледяная уксусная кислота + $H_2SO_4$ , 70°, 1 час.              | ~100                      |
| Ушаков и Кононова.       | В метаноле, 0.4% KOH.   | Уксусный ангидрид + пиридин, комнатная температура, 12 час. + кипящая баня, 3 часа. | 99.5                      |

Реакция проводилась в колбе, соединенной с обратным холодильником (или без него, при низких температурах), и без перемешивания. Соотношение между поливиниловым спиртом и муравьиной кислотой сохранялось постоянным и было равно 1 : 5. По окончании реакции вязкий раствор разбавлялся ацетоном до 5%-й концентрации, и продукт осаждался при перемешивании в воду или спирт (в связи с опасениями возможности

\* С. Ушаков, Р. Гавурина, В. Чеховская, Изв. АН СССР ОХН, № 1, 71 (1947); С. Ушаков, Т. Кононова, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 117 (1955).

астичного гидролиза поливинилформиата при осаждении его в воду в присутствии сравнительно большого количества муравьиной кислоты). Выпадавший продукт промывался соответственно водой или спиртом и высушивался в вакууме при температуре 45°.

Таблица 101

## Формилирование поливинилового спирта в присутствии катализаторов

| Катализатор                        |                       | Продолжительность реакции, час. | Температура, °C | Кислотное число | Степень формилирования, мол. % | Осадитель |
|------------------------------------|-----------------------|---------------------------------|-----------------|-----------------|--------------------------------|-----------|
| наименование                       | количество, % к смеси |                                 |                 |                 |                                |           |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . | 8                     | 100                             | 15              | 10.3            | 16.9                           | Вода      |
| ZnCl <sub>2</sub> . . .            | 30                    | 120                             | 15              | 54.8            | 24.3                           | »         |
| ZnCl <sub>2</sub> . . .            | 30                    | 30                              | 40—50           | 23.7            | 61.3                           | »         |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . | 8                     | 30                              | 40—50           | 112.4           | 21.6                           | »         |
| ZnCl <sub>2</sub> . . .            | 40                    | 30                              | 60              | 70.6            | 9.0                            | »         |
| —                                  | —                     | 30                              | 60              | 46.3            | 84.6                           | Спирт     |

Данные табл. 101 наглядно иллюстрируют отрицательное действие примененных катализаторов (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и ZnCl<sub>2</sub>). По-видимому, это связано с ангидризирующим действием этих катализаторов, являющихся сильными водоотнимающими средствами. Это подтверждается тем фактом, что применение более жестких условий реакции (более высокая температура и большее количество катализатора) приводит к уменьшению степени формилирования продукта. Лучшие результаты получаются при обработке поливинилового спирта муравьиной кислотой (100%-й) без катализаторов. Попытки добиться дальнейшего увеличения формилирования путем удлинения продолжительности реакции до 50 час. при температуре 60° к положительным результатам не привели.

Опыты повторного формилирования были проведены при температуре 60° и продолжительности 30 час., причем удалось достигнуть высоких степеней формилирования, приближающихся к 100 мол. %.

Уже в первые 3 часа реакции достигаются довольно высокие степени формилирования (~75%). Дальше идет менее интенсивное нарастание степени формилирования (до 10 час.), а затем реакция практически прекращается. После 30-часовой реакции нарастания степени формилирования не наблюдается. В условиях формилирования при температуре 60° имеет место заметная деструкция макромолекул полимера.

С целью смягчения условий формилирования были проведены опыты при более низких температурах. При температуре 15° равновесие устанавливается медленнее. К 50 час. реакция только приближается к равновесию, хотя нарастание степени формилирования после 10 час. происходит довольно медленно. При однократном формилировании при комнатной температуре степень формилирования составляет лишь 63—64 мол. %.

Для увеличения степени эфиризации, так же как и в предыдущих случаях, было применено повторное формилирование. Этот метод дает возможность получить практически полностью эфиризованный продукт без заметной деструкции цепей полимера. Ушаков и Кононова получили такой поливинилформиат путем четырехступенчатого формилирования. Для этого навеска поливинилового спирта заливалась шестикратным по весу количеством 100%-й муравьиной кислоты и выдерживалась при ком-

натной температуре в течение 50 час. За это время весь поливиниловый спирт переходил в раствор. Затем раствор разбавлялся ацетоном с таким расчетом, чтобы концентрация поливинилформиата в растворе была 5–6%, и полимер осаждался при постепенном выливании раствора в этиловый спирт. Осадок тщательно промывался спиртом до нейтральной реакции и сушился в вакууме (10 мм рт. ст.) при температуре 20°. Операции формилирования повторялась 4 раза (табл. 102).

Таблица 102

## Формилирование поливинилового спирта (без катализаторов)

| Число формилирований | Мол. % формиатных групп | Растворимость полимера                     |
|----------------------|-------------------------|--|
| I формилирование     | 86.0                    | В ацетоне, пиридине, диоксане, хлороформе. |
| II »                 | 93.3                    |  |
| III »                | 96.6                    |  |
| IV »                 | 99.2                    |  |

Возможность получения поливинилформиата действием муравьиной кислоты на поливиниловый спирт без добавления катализаторов при низких температурах (что неосуществимо для других эфиров, за исключением эфира трифторуксусной кислоты) и легкость получения любой степени формилирования при этой простой реакции делают этот эфир поливинилового спирта в этом отношении уникальным.

В зависимости от степени формилирования изменяются свойства продукта в отношении растворимости, пластичности и др. (Амер. п. 2278783). Поливинилформиат может быть получен и из поливинилацетата при обработке его большим избытком муравьиной кислоты (Герм. п. 610898).

Например, 100 ч. поливинилацетата растворяют в 350 ч. бензола и к раствору медленно прибавляют при температуре кипения муравьиную кислоту. При этом наступает ацидолиз, освобождающаяся уксусная кислота отгоняется и в остатке образуется поливинилформиат. Подобным же образом можно получить и другие поливиниловые эфиры. Так, если вместо муравьиной кислоты применить пропионовую, то можно получить из поливинилацетата поливинилпропионат. Однако без катализатора эта реакция идет только с муравьиной кислотой, и при реакции с пропионовой кислотой необходимо добавление катализатора, например борной кислоты или толуолсульфокислоты. Реакция идет тогда столь же гладко, как и с муравьиной кислотой.

В упомянутой работе Ушакова и Кононовой изучалась также эфиризация поливинилового спирта с целью получения эфиров пропионовой н.-масляной и изомасляной кислоты. Полностью замещенный пропионовый эфир поливинилового спирта получался обработкой поливинилового спирта пропионовым ангидридом в среде пиридина. Реакция проводилась следующим образом: 4 г поливинилового спирта заливалось 30 мл пиридина и выдерживалось при комнатной температуре 12 час. Затем при работе мешалки приливалось 15 мл пропионового ангидрида, что составляло 1.25 мол. ангидрида на 1 мол. поливинилового спирта, смесь нагревалась на кипящей водяной бане. Через час поливиниловый спирт набухал настолько, что мешалка переставала перемешивать реак-

нионную смесь. Через 1.5 часа смесь разжижалась, и через 3 часа весь полимер переходил в раствор. Через 5 час. от начала реакции нагревание прекращалось, раствор охлаждался и разбавлялся 60 мл ацетона. Полимер осаждался из раствора в большое количество воды, тщательно промывался водой, сушился 30 час. в вакууме при 45° и давлении 10 мм, вновь переосаждался, тщательно промывался и сушился в тех же условиях до постоянного веса (50 час.). Содержание эфирных групп составляло 72.5 вес.%, или 98.5 мол.%.

Поливинилпропионат был получен Германом и Генелем \* путем нагревания поливинилового спирта с пропионовым ангидридом в присутствии безводного ацетата натрия.

П о л и в и н и л б у т и р а т был получен указанными выше авторами таким же способом. Ушаков и Кононова получили полностью замещенный масляный эфир поливинилового спирта эфиризацией масляным ангидридом в среде пиридина в условиях, аналогичных описанным выше для поливинилпропионата. Перед осаждением полимера реакционная смесь разбавлялась метанолом. Полимер осаждался в воду. После промывки в течение 48 час. полимер сушился под вакуумом в течение 10 час. при температуре 40° и 10 мм, затем растворялся в этиловом спирте и осаждался водой. Получаемый полимер подвергался окончательной сушке в вакууме (температура 40°, 10 мм рт. ст.) до постоянного веса. Содержание эфирных групп в полимере составляло 99.95 мол.%.

И з о м а с л я н ы й э ф и р п о л и в и н и л о в о г о с п и р т а был получен теми же авторами эфиризацией поливинилового спирта изомасляным ангидридом в пиридине. Реакция протекала аналогично таковой для масляного эфира и завершилась через 9 час. Содержание эфирных групп в полимере составляло 96.7%.

Определение содержания эфирных групп в полимерах производилось омылением 0.1 н. спиртовым раствором КОН при кипячении в течение 8 час. Избыток щелочи оттитровывался 0.1 н. раствором НСl с фенолфталеином. Во всех случаях синтеза пропионового, масляного и изомасляного эфиров поливинилового спирта не было замечено скольконибудь существенной деструкции цепей полимера, что контролировалось измерением характеристической вязкости поливиниловых спиртов, полученных омылением этих эфиров (путем метанолиза в присутствии КОН) и сравнения ее с вязкостью исходного поливинилового спирта.  $[\eta]$  для исходного поливинилового спирта была 0.74, для регенерированных из пропионата, бутирата и изобутирата — соответственно 0.77, 0.79 и 0.73.

Эфиры поливинилового спирта и кислот с более высоким содержанием углерода получают или таким же образом, или (по мере повышения молекулярного веса кислоты) с хлорангидридами кислот.

П о л и в и н и л б е н з о а т был получен Штаудингером и другими следующим образом: \*\* 2.2 г поливинилового спирта растворялись (частично) в десятикратном количестве сухого пиридина, и при охлаждении медленно по каплям прибавлялось 8.5 г хлористого бензоила. После 12-часового стояния смесь нагревалась в течение часа на водяной бане и затем вводилась в 2 н. серную кислоту. Бензоат (неполной степени эфиризации) осаждался при добавлении петролейного эфира, в виде белого аморфного порошка. Чистый бензоат растворим в теплом хлороформе, ацетоне и анизоле, не растворим в спирте и воде.

\* Herrman, Haehnel, Ber., 60, 1658 (1927).

\*\* Staudinger и др., Ber., 60, 1782 (1927).

Стеараты и бензоаты поливинилового спирта получают,\* например, в пиридине, при обработке поливинилового спирта стеарил- и бензоилхлоридом. Степень замещения на стеарил до  $\sim 80\%$ . Стеариновый эфир поливинилового спирта растворим в обычных органических растворителях и имеет температуру размягчения около  $45^\circ$ . Реакция с хлорп-стым бензоилом может осуществляться или в пиридине, или в присутствии NaOH. В последнем случае получаемая степень замещения на бензоильный остаток ниже. Указывается также на получение стеарата поливинилового спирта и его производных с другими длинноцепными кислотами путем нагревания поливинилового спирта с соответствующими кислотами (Герм. п. 480866, 577284). Достижимая степень замещения составляет 90% и выше. Полученные эфиры имеют низкую температуру размягчения и в некоторых случаях сравнительно отчетливые точки плавления. Свойства таких полимеров с очень длинными боковыми цепями определяются в большей степени строением этих групп, чем даже строением главной цепи. Эфиры жирных кислот льняного масла и низковязкого поливинилового спирта были получены\*\* при эфиризации в фенольном растворе при соотношении 350—450 г фенола на 42 г поливинилового спирта. Оптимальные соотношения кислот к поливинилому спирту: 1.25 : 1. В присутствии нафтената кобальта (0.025—0.05%) эфиры образуют высыхающие пленки, которые могут быть использованы как лаковые покрытия.

Эфиры поливинилового спирта и ненасыщенных жирных кислот, содержащих 14 и больше атомов углерода (Амер. п. 2601561), получают при непосредственном взаимодействии кислот с поливиниловым спиртом. Реакция проводится в растворе при температуре 150—250°. Например, применяется поливиниловый спирт с вязкостью 5 сп (по Гепплеру, в 4%-м водном растворе) при 20° (со средним молекулярным весом  $\sim 14\,000$ ). 88 г такого спирта смешивается с 800 г фенола и нагревается до 160° до образования прозрачного раствора. Затем медленно добавляются (700 г) жирные кислоты из обезвоженного касторового масла, и температура повышается до 185°. Выделяющаяся при эфиризации вода отгоняется с фенолом, и добавление жирных кислот продолжается таким образом, чтобы реакционная смесь оставалась прозрачной. Через 4 часа добавление жирных кислот заканчивается при постепенном повышении температуры, достигающей к этому времени 235°. Дальнейшая эфиризация при этой температуре продолжается еще 2.5 часа при пропускании  $\text{CO}_2$ . Сырой эфир подвергается пятикратной экстракции равным объемом метанола. В результате получается 358 г нерастворимого в метаноле эфира с кислотным числом 18 и коэффициентом омыления 170. Полученный продукт растворяется в равном по весу количестве ксилола и стабилизируется добавлением 0.04% гваякола.

Поливиниловые эфиры жирных кислот могут быть также получены (Канад. п. 492162) путем взаимодействия поливинилового эфира (например, поливинилацетата) с эфирами высшей жирной кислоты и первичного спирта. Оба эфира при обменной реакции образуют легко летучий эфир, часть которого удаляется во время реакции. Процесс осуществляется при температуре не выше 120°, в присутствии катализатора и промотора реакции. Промотор реакции состоит в основном из эфира низкомолекулярной алифатической

\* Noma, Nakamura, Teramura, Chem. High Polymers (Japan), 4, 41 (1947).

\*\* Rheineck, J. Am. Oil. Chemist's Soc., 28, 456 (1951).

ислоты и алифатического спирта и содержит группы  $\text{RC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{COC}-$ ,

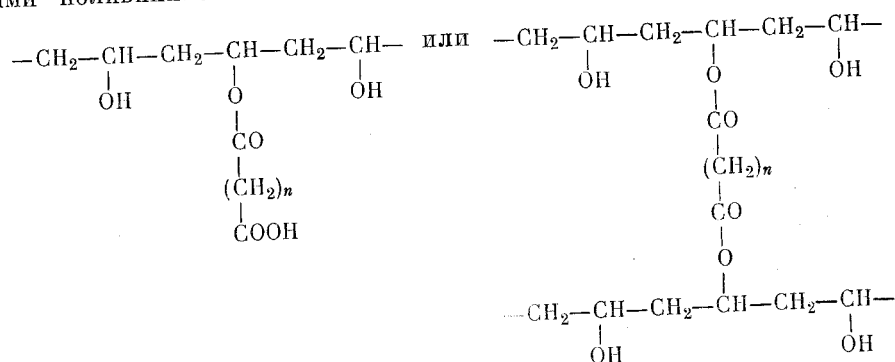
где  $\text{RC}(=\text{O})$  — ацильный радикал низкомолекулярной карбоновой кислоты. В протомере связи  $\beta$ -атома С (по отношению к ацильной группе) насыщены атомами Н, алкильными или арильными радикалами, а остающиеся связи насыщаются любым органическим радикалом. Рекомендуется получение эфиров поливинилового спирта для использования в качестве синтетического высыхающего масла, содержащих не менее 25% ОН-групп, гидрофицированных смесью жирных монокарбоновых кислот (содержащих не больше 20% кислот, затвердевающих при температуре  $65^\circ$  и 5—50% — затвердевающих при температуре  $45^\circ$ ).

Этерификация поливинилового спирта такими кислотами, как молочная, малоновая и другие, приводит к получению водорастворимых продуктов, пригодных в качестве сгустителя или пропиточной композиции в текстильной промышленности (Брит. п. 385978, 386005).

Из эфиров поливинилового спирта и ненасыщенных жирных кислот заслуживает также внимания поливиниловый эфир метакриловой кислоты. В целях его получения эфиризация поливинилового спирта осуществлялась хлорангидридом метакриловой кислоты без растворителя. При взаимодействии метакриловой кислоты с поливиниловым спиртом в среде бензола этерификация происходила лишь на 12—14 мол.% и полученные продукты не растворялись в органических растворителях. Образование сшитого полимера в данном случае происходило за счет двойных связей остатка метакриловой кислоты.

Эфиры поливинилового спирта и двухосновных кислот. Они изучены сравнительно мало. Эфиры могут быть получены при взаимодействии поливинилового спирта с ангидридами и хлорангидридами двухосновных кислот, а также в результате реакции обменной этерификации поливинилацетата (и других сложных эфиров поливинилового спирта) с эфирами двухосновных кислот (или их ангидридами).

В зависимости от природы кислоты и условий реакции могут получаться растворимые (кислые эфиры) или нерастворимые полимеры, при образовании которых одна молекула кислоты реагирует с двумя молекулами поливинилового спирта:



Наиболее пригодными для образования поперечных связей являются дикарбоновые кислоты, в которых между двумя карбоксильными группами содержится не менее двух углеродных атомов (Амер. п. 2169250).

Марвел и Денун \* получили оксалат поливинилового спирта. Для этого 3 г поливинилового спирта и 10 г диэтилоксалата нагревались при 140—160° в течение 1½ час. в колбе, снабженной воздушным холодильником, так что образующийся этиловый спирт не мог выкипать. Полученный твердый продукт реакции отфильтровывался, промывался эфиром и сушился в вакуум-сушилке (выход 2.6 г). Он не растворялся в обычных органических растворителях и имел число омыления 57.1, что соответствует замещению 8.1% гидроксильных групп поливинилового спирта. Попытки авторов получить эфиры щавелевой кислоты при взаимодействии натриевого алкоголята поливинилового спирта (полученного растворением поливинилового спирта в жидком аммиаке и обработке металлическим Na) с хлорангидридом не увенчались успехом.

Те же авторы нашли, что реакция, аналогичная реакции между поливиниловым спиртом и диэтилоксалатом, происходит между диэтилфталатом, диэтилсукцинатом, диэтилмалеатом и т. д. Этот способ дает возможность легкого контроля степени поперечного связывания цепей поливинилового спирта.

Краткие указания на условия эфиризации поливинилового спирта двухосновными кислотами содержатся в работе Коршака и Замятиной.\*\* Авторы получали смешанный эфир — поливинилацетатфталат — при взаимодействии поливинилового спирта с фталевым ангидридом в среде уксусной кислоты. 50 г фталевого ангидрида растворялись в 15 мл уксусной кислоты, добавлялось 0.5 концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, и этой смесью обрабатывалось 5 г свежесажженного поливинилового спирта в течение часа при нагревании на водяной бане. При выливании смеси в воду осаждался продукт реакции, который затем промывался горячей водой и высушивался. Выход эфира составлял 7 г. Молекулярный вес его (по числу омыления) 216.4 (теоретически для полного эфира 218).

Ушаков, Гавурина и Медведева изучили эфиризацию поливинилового спирта адипиновой и янтарной кислотами.\*\*\* Синтез эфиров поливинилового спирта и адипиновой кислоты был осуществлен по двум вариантам: 1) при взаимодействии поливинилового спирта с хлорангидридом адипиновой кислоты; 2) при взаимодействии поливинилового спирта с ангидридом адипиновой кислоты.

Реакция эфиризации поливинилового спирта хлорангидридом адипиновой кислоты проводилась в среде пиридина. К навеске поливинилового спирта в десятикратном количестве пиридина добавлялось рассчитанное количество хлорангидрида. Длительность реакции составляла 5 час. при комнатной температуре. По окончании реакции осадок отфильтровывался, промывался и высушивался в вакууме при температуре 55—60°. Количество вводимого в реакцию хлорангидрида изменялось от 1.5 до 0.025 мол. на 1 мол. поливинилового спирта. Высушенные эфиры представляли собой мелкие белые порошки. Продукты анализировались на содержание эфирных групп и на кислотность, кроме того, определялась их растворимость в различных растворителях. Кислотность определялась титрованием 0.1 н. раствором едкой щелочи навески продукта, взмученной в воде и предварительно прогретой на кипящей водяной бане в течение 5 час.

\* Marvel, Denon, J. Am. Chem. Soc., 60, 1045 (1938).

\*\* В. Коршак, В. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 106 (1946).

\*\*\* С. Ушаков, Р. Гавурина, П. Медведева, ЖПХ, 21, 1118 (1948).

Анализ на содержание эфирных групп производился омылением навески исследуемого образца 0.1 н. раствором едкой щелочи при нагревании на кипящей водяной бане в течение 5 час. Возможность образования кислого эфира в этом случае не могла быть экспериментально доказана. Наличие свободных карбоксилов прямым титрованием не было обнаружено (кислотность продуктов была близка к нулю). Последнее обстоятельство может быть связано с малой степенью набухаемости продуктов и невозможностью оттитровывать в гетерогенной среде содержащиеся в цепях карбоксильные радикалы. Полученные результаты суммированы в табл. 103.

Таблица 103

## Получение адипиновых эфиров поливинилового спирта

| Соотношение между поливиниловым спиртом и хлорангидридом, мол. | Длительность реакции, час. | Выход эфира, в % по отношению к поливиниловому спирту | Содержание эфирных групп, мол. % |
|--|----------------------------|---|----------------------------------|
| 1:1.5  | 12                         | —   | 39.4                             |
| 1:0.5  | 5                          | 127.8   | 32.4                             |
| 1:0.1  | 5                          | 88.9  | 6.7                              |
| 1:0.05   | 5                          | 92.5  | 1.6                              |
| 1:0.025  | 5                          | 92.3  | 1.4                              |

Все эти эфиры не растворимы в органических растворителях. Низкозамещенные продукты (меньше 2 мол. %) набухают в холодной и растворимы в горячей воде.

Изучение реакции взаимодействия поливинилового спирта с хлорангидридом адипиновой кислоты показало, что она протекает весьма легко, даже на холоду. Содержание эфирных групп находится в прямой зависимости от количества введенного в реакцию хлорангидрида. Для получения нерастворимых продуктов достаточно ввести в реакцию 0.1 мол. хлорангидрида.

Вторая серия опытов была проведена с ангидридом адипиновой кислоты в его полимерной форме. Опыты по эфиризации поливинилового спирта ангидридом адипиновой кислоты проводились в пиридине и в уксусной кислоте. Навеска поливинилового спирта нагревалась в десятикратном количестве пиридина в течение 2 час. при температуре 60°, затем при этой же температуре вводилась соответствующая навеска полимера ангидрида. Длительность реакции составляла 5 час. при температуре 60°. Осадок эфиризованного продукта отделялся фильтрованием, промывался холодной, а затем горячей водой и сушился в вакууме. Количество ангидрида, введенного в реакцию, изменялось от 1.0 до 0.05 мол. на молекулу поливинилового спирта. Полученные продукты охарактеризованы в табл. 104.

Все эфиры не растворимы в органических растворителях. Эфиры со степенью замещения 2.8 мол. % набухают в уксусной кислоте и воде при нагревании.

Нерастворимость продукта и в этом случае достигается при введении в реакцию более 0.1 моля адипиновой кислоты, в виде ее ангидрида. Реакция эфиризации полимером ангидрида адипиновой кислоты протекает несколько менее энергично, чем с хлорангидридом. Об этом свидетельствуют меньшие степени эфиризации продуктов, достигаемые при более



Таблица 104

Получение адипиновых эфиров поливинилового спирта  
(с ангидридом адипиновой кислоты)

| Соотношение между поливиниловым спиртом и полимером ангидрида, мол. | Выход эфира, в % по отношению к поливинилово-му спирту | Содержание эфирных групп, мол. % |
|---|--|----------------------------------|
| 1 : 1.0   | 125.0  | 21.0                             |
| 1 : 0.5   | 113.4  | 15.8                             |
| 1 : 0.1   | 92.0   | 4.0                              |
| 1 : 0.05  | 90.6   | 2.8                              |

высокой температуре реакции при соответственно равных молярных соотношениях реагирующих веществ.

Опыты по эфиризации в среде уксусной кислоты проводились в концентрированной кислоте (98—99%). Навески поливинилового спирта и полимера ангидрида адипиновой кислоты одновременно вводились в уксусную кислоту на холоду, затем реакционная смесь нагревалась до 60°. Условия реакции и характеристика полученных продуктов приведены в табл. 105.

Таблица 105

Получение адипиновых эфиров поливинилового спирта с адипиновым ангидридом  
(в уксусной кислоте)

| Соотношение между поливиниловым спиртом и полимером ангидрида, мол. | Количество уксусной кислоты на 1 г поливинилового спирта, г | Температура обогривающей среды, °C | Длительность реакции | Выход эфира, в % по отношению к поливинилово-му спирту | Содержание функциональных групп, мол. % |                     |      |
|---|---|------------------------------------|----------------------|--|---|---------------------|------|
|   |   |                                    |                      |  | ОСО(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ОСО  | CH <sub>3</sub> ОСО | ОН   |
| 1 : 1   | 10  | 60                                 | 5 ч.                 | 149.7  | 28.1                                    | 45.3                | 26.6 |
| 1 : 0.5   | 10  | 60                                 | 4 ч. 30 м.           | 116.5  | 13.0                                    | 29.2                | 57.8 |
| 1 : 0.5   | 20  | 60                                 | 12 ч.                | —  | 20.2                                    | 35.4                | 44.6 |

Эфиры ограниченно набухают в спирте, бензоле, уксусной кислоте.

Суммарное содержание эфирных групп в продуктах реакции определялось омылением.

Содержание ацетатных групп устанавливалось специальным анализом. После определения коэффициента омыления к раствору добавлялся избыток о-фосфорной кислоты и выделившаяся уксусная кислота отгонялась с острым паром. Количество отогнанной уксусной кислоты определялось титрованием. Содержание адипатных групп определялось по разности.

Высокое содержание ацетатных групп в продуктах реакции указывает, что наряду с эфиризацией адипиновой кислоты происходит частичное ацетилирование продуктов. В этих условиях образуется смешанный сложный эфир — поливинилацетатадипат.

Синтез эфиров поливинилового спирта и янтарной кислоты осуществлялся в условиях, аналогичных синтезу поливиниладипатов.

Исходными продуктами для синтеза служили поливиниловый спирт и ангидрид янтарной кислоты.

Реакция эфиризации поливинилового спирта проводилась в пиридине. Длительность реакции составляла 5 час. при температуре 60°. Промывка полученных осадков производилась ацетоном (при промывках горячей водой продукт набухает). Эфиры с высоким содержанием эфирных групп проявляли склонность к набуханию в ацетоне, вследствие чего после сушки они получались не в порошкообразном состоянии, а в виде мелких зерен.

Кислотность образцов определялась титрованием раствора, получаемого экстрагированием ацетоном навески исследуемого образца в аппарате Сокслета. Поведение полученных продуктов (растворимость, набухание) давало основания предполагать, что в этом случае образуются кислые эфиры. Содержание свободных карбоксильных групп определялось прямым титрованием навески продукта, растворенной или набухшей в воде, 0.1 н. раствором едкой щелочи в присутствии фенолфталеина. За конец титрования принималось появление стойкого окрашивания, не исчезающего в течение длительного промежутка времени: 2—3 часа (при более длительном стоянии окраска исчезает вследствие омыления эфирных групп).

Результаты представлены в табл. 106.

Таблица 106

Синтез эфиров поливинилового спирта и янтарной кислоты

| Соотношение между поливиниловым спиртом и ангидридом, мол. | Выход, в % по отношению к поливиниловому спирту | Кислотность, $\frac{\text{г NaOH}}{\text{г эфира}}$ | Идет на титрование карбоксиллов, $\frac{\text{г NaOH}}{\text{г эфира}}$ | Идет на омыление, $\frac{\text{г NaOH}}{\text{г эфира}}$ | Содержание эфирных групп, мол. % |
|--|---|---|---|--|----------------------------------|
| 1:2  | 174.0   | 0.0190  | 0.2340  | 0.2410   | 66.7                             |
| 1:1  | 150.0   | 0.0051  | 0.2000  | 0.2100   | 48.6                             |
| 1:0.5  | 143.0   | 0.0060  | 0.1570  | 0.1630   | 30.3                             |
| 1:0.3  | 129.9   | 0.0069  | 0.0904  | 0.0946   | 13.5                             |
| 1:0.1  | 99.6  | 0.0037  | 0.0334  | 0.0311   | 3.7                              |

В зависимости от количества введенного в реакцию ангидрида были получены продукты с различной степенью эфиризации, отличавшиеся по растворимости.

Продукты с невысоким содержанием эфирных групп (3.7 мол. %) оказались полностью растворимыми в воде, более высокозамещенные продукты проявляли способность набухать в воде даже на холоду. В бензоле и этилацетате эфиры не растворимы.

Количество щелочи, расходуемое при прямом титровании карбоксиллов, примерно соответствует количеству щелочи, расходуемой на омыление продукта, что указывает на кислый характер образующихся эфиров.

Данные о содержании в продуктах эфиризации свободных гидроксильных групп были подтверждены также опытами по метилированию синтезированных эфиров.

По-видимому, наряду с преимущественным образованием кислых эфиров, имеет место образование небольшого числа мостиков за счет связывания двух макромолекул поливинилового спирта одной молекулой янтарной кислоты.

Некоторые поливиниловые сложные эфиры приготавливались реакцией поливинилацетата с ангидридами ди- и

поликарбоновых кислот в присутствии воды в подходящем растворителе, например метилэтилкетоне. Вода вызывает гидролиз поливинилового эфира с выделением поливинилового спирта, который затем конденсируется *in situ* с ангидридом. Этим способом получались, например, поливиниловые эфиры фталевой, малеиновой, янтарной и глутаровой кислот и смешанные эфиры, например поливинилацетатфталат и др. (Брит. п. 529035).

Для получения растворимых в щелочи ацетофталатов предлагается следующая рецептура (Амер. п. 2275685, 2484415): 400 г поливинилацетата, 400 г фталевого ангидрида, 400 г метилэтилкетона и 43 г воды нагревались в автоклаве при перемешивании в течение 5 час. при 140°. После охлаждения реакционный раствор был разбавлен 10 объемами ацетона водной (70—30) смеси и полимер осаждался при выливании в воду. Высушенный продукт содержал 29.6% ацетильных и 26.7 фталильных групп, легко растворялся в разбавленных водных растворах щелочей.

Поливинилацетофталат был получен также обменной этерификацией поливинилацетата и диэтилфталата.\* Эфир не обладал растворимостью.

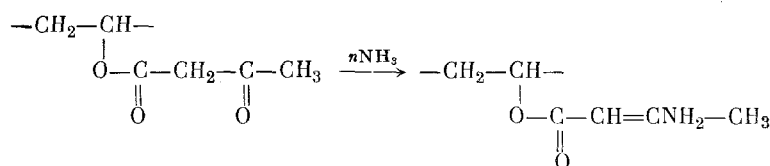
Водные растворы солей щелочных металлов кислого эфира поливинилового спирта получают, например (Амер. п. 2555049), при нагревании до 150° 4 ч. поливинилацетата и 3 ч. фталевой или малеиновой кислоты. При этом получается вязкая масса, растворимая в щелочи. Вместо кислоты может применяться соответствующий ангидрид в присутствии воды.

Например, 12 г поливинилацетата (с молекулярным весом от 11 000 до 12 000) смешивается с 5.5 г малеинового ангидрида и 1 ч. воды. Смесь нагревается до 90°, полученный продукт отмывается от свободной кислоты содой и pH устанавливается 7. Затем добавляется 7.5 г NaOH на 100 г сухой смолы. Кислый эфир поливинилового спирта, эфиризованный группами малеиновой и уксусной кислот и содержащий более 9% винилового спирта, получается при нагревании (Амер. п. 2555050) 120 г поливинилацетата с 55—65 г малеиновой кислоты и 10—35 г воды при температуре 150—160° в течение 1½—2 час. Образующийся гелеобразный продукт может быть растворен в содовом растворе. Смолы такого типа, содержащие не менее 10% звеньев винилового спирта, рекомендуются в качестве эмульгаторов.

Поливинилацетоацетаты получались обработкой тонкодиспергированного спирта с диоксаноном\*\* в ледяной уксусной кислоте, в присутствии уксуснокислого натрия в качестве катализатора, при температуре 50—60°. Полимеры растворимы в уксусной кислоте, ацетоне, этилацетате, диоксане, пиридине, диметилформамиде, тетрагидрофуране и хлороформе; не растворимы в бензоле, эфирах, спиртах и воде. Температура их размягчения около 40°. После высушивания полимеры только набухают в упомянутых растворителях, но растворяются в насыщенном растворе  $Mg(ClO_4)_2$ . Поливинилацетоацетаты способны вступать в реакции, характерные для ацетоуксусных эфиров (с фенилгидразином, анилином, диэтиламином, гексаметилендиамином), однако эти реакции не протекают количественно. При взаимодействии с  $NH_3$  в диметилформамиде реакция протекает с образованием эфира поливинилового спирта и β-аминокротоновой кислоты.

\* Garwey и др., Ind. Eng. Chem., 33, 1060 (1941).

\*\* Staudinger, Häberle, Makromol. Chem., 9, 52 (1952).



В результате реакции с формальдегидом (по  $\alpha$ -метиленовой группе) получается нерастворимый продукт разветвленного строения. С метилвинилкетонem (1 и 2 мол.) поливинилацетоацетат реагирует подобно низкомолекулярному этилацетоуксусному эфиру. При нагревании раствора поливинилацетоацетата в тетрагидрофуране в присутствии триэтиламина быстро образуется нерастворимый продукт разветвленного строения. По мнению авторов, при этом происходит конденсация альдегидной группы (наличие которой авторы допускают в конце цепи поливинилового спирта) с реакционноспособной  $\alpha$ -метиленовой группой остатка ацетилацетата.

При реакции с дикетоном частично омыленного поливинилацетата (в растворе ледяной уксусной кислоты в присутствии ацетата натрия) получается продукт с температурой размягчения  $40\text{—}50^\circ$ , который может рассматриваться как сополимер винилацетата с винилацетоацетатом.

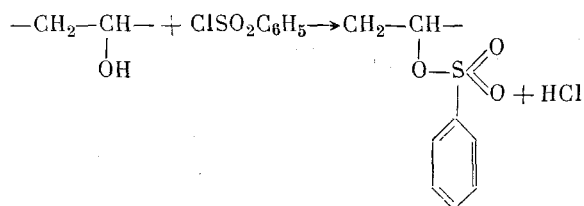
После растворения в указанном растворителе и повторного осаждения полимер снова растворяется в органических растворителях, если содержит некоторое количество влаги. Нерастворимость основывается на водородных связях активных водородов метиленовой группы. Для реакции наиболее подходящим оказывается водорастворимый поливиниловый спирт с вязкостью  $5\text{—}70$  сп (4%-й водный раствор) при температуре  $20^\circ$  (Брит. п. 654855; Амер. п. 2536980). Например, к 300 г поливинилового спирта в 2700 г  $\text{HCONHCH}_3$  медленно при размешивании добавляют 108 г дикетона ( $\text{CH}_3\text{COCH=CO}$ ) в 2700 г  $\text{HCONHCH}_3$  при температуре  $120^\circ$  в течение  $1\frac{1}{2}$  час. Полученный продукт осаждается в 6500 г горячего метилового спирта. После высушивания получается 335 г ацетоуксусного эфира поливинилового спирта со степенью замещения 18.9 мол. % гидроксильных групп. Смешанные с водными растворами формалина, эти продукты могут найти применение для аппретирования текстиля.

Трифторуксусный эфир поливинилового спирта \* может быть получен при нагревании 5 г поливинилового спирта и 15 мл  $\text{CF}_3\text{COOH}$  при температуре  $85^\circ$ . При нагревании соответственно в течение  $\frac{1}{2}$ ,  $1\frac{1}{2}$  и 4 час. получались эфиры с замещением: 58.3, 70 и 89.7 мол. %. Эфиризация с ангидридом трифторуксусной кислоты или со смесью ангидрида и кислоты происходит быстрее. Если же нагревать поливиниловый спирт (5 г) в уксусной кислоте (18 мл) в присутствии небольшого количества трифторуксусной кислоты (1 мл) в течение 2 час. при температуре  $90\text{—}100^\circ$ , то образуется не содержащий фтора уксусный эфир со степенью замещения на ацетильные группы 74.3 %. При применении ангидрида трифторуксусной кислоты получаются аналогичные результаты. Предполагается, что при этом образуется смешанный ангидрид  $\text{CH}_3\text{COOCOCF}_3$ , реагирующий с поливиниловым спиртом с образованием эфира, не содержащего F.

Поливинилсульфонаты получают при взаимодействии поливинилового спирта с бензолсульфохлоридом  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$  в среде пиридина. Такой эфир может быть получен \*\* по реакции

\* Morgan, J. Am. Chem. Soc., 73, 860 (1951).

\*\* Reynolds, Kenyon, J. Am. Chem. Soc., 72, 1584 (1950).



например, при нагревании 100 г высоковязкого поливинилового спирта в 500 мл безводного пиридина на водяной бане в течение 2 час., разбавлении 1 л пиридина, охлаждении до 5°, добавлении 265 г бензолсульфохлорида и перемешивании при 10° в течение 24 час. Полученная смесь затем разбавлялась равным объемом ацетона и выливалась в воду. Получается 135 г поливинилбензолсульфоната, содержащего 78 мол. % винилбензолсульфонатных звеньев и 22 % винильноспиртовых.

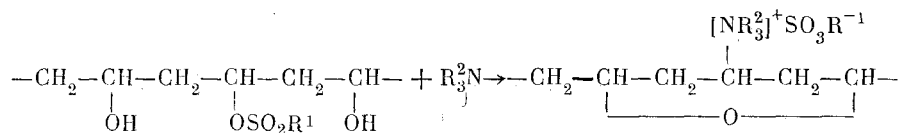
Подобным же образом может быть осуществлена реакция поливинилового спирта с *n*-толуолсульфохлоридом (достигнутая степень замещения 84.3 мол. %), 2-нафталисульфохлоридом. При действии на поливиниловый спирт метилсульфонилхлорида степень замещения достигает 94.5 мол. %.

Для получения повышенных выходов и высокой чистоты продукта рекомендуется (Амер. п. 2531468) вести процесс по следующей прописи: поливиниловый спирт предварительно подвергается набуханию в пиридине при температуре 50—115°, а обработка бензолсульфохлоридом ведется при температуре 0—20°.

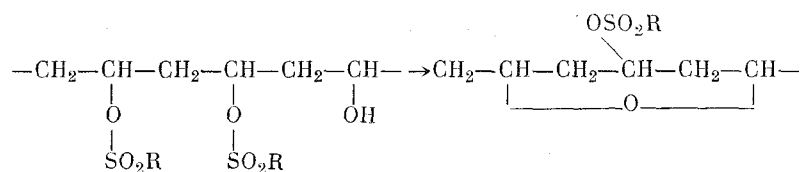
Например, 44 г поливинилового спирта нагреваются с 500 мл пиридина при температуре 80—90° в течение 10 мин., затем охлаждаются до температуры 5—10°, разбавляются 1 л пиридина, обрабатываются 265 г бензолсульфохлорида и выдерживаются 24 часа при температуре 5—10°. Затем продукт реакции разбавляется 1 л ацетона, и поливинилбензолсульфонат осаждается при выливании смеси в воду. После повторного растворения в ацетоне, осаждения в воду и сушки продукт содержит 16 % S, что отвечает 92 мол. % замещения.

Отмечается особо важное значение температурного режима процесса. Так, при проведении подобного опыта, в котором набухший поливиниловый спирт обрабатывался бензолсульфохлоридом при температуре 25—30° в течение 15 дней, не произошло никакой эфиризации.

Поливинилсульфонаты являются промежуточными продуктами для дальнейших реакций, например аминирования (в частности, с пиперидином). Аминирование осуществляется в атмосфере азота при нагревании. Полимерные четвертичные аммониевые основания образуются при реакции поливинилсульфонатов с третичными аминами по реакции:



При этом наблюдается также частичное дегидратирование с образованием внутренних циклических эфиров за счет взаимодействия гидроксильных и сульфонатных групп. Поливинилтетрагидропиран получается при нагревании поливинилсульфоната в присутствии щелочи:



Поливинилдифенилфосфат получается путем взаимодействия поливинилового спирта с диарилфосфорилгалогенидами в присутствии нейтрализующего отщепляющуюся кислоту основания (пиридина, пинолина или аминов). Например (Амер. п. 2495108), к 22 г поливинилового спирта, растворенного в 600 г пиридина при 50°, добавляется в течение 30 мин.) 150 г дифенилфосфорилхлорида  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POCl}$ . Смесь перемешивается в течение 20 час., затем реакционная масса фильтруется под давлением и желтоватый фильтрат разбавляется слабощелочной водой. Осаждается белый каучукоподобный продукт, который после промывания бензолом и высушивания в вакууме содержит 10.98% Р (теоретически 11.22). По другому примеру, к 22 г поливинилового спирта в 200 мл пиридина при температуре 45—48° добавляется по каплям 53 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{POCl}_2$ . Происходит бурная реакция и через 1.5 часа образуется гель. Растертый в подщелоченной воде, он образует белую пластичную массу, не растворимую в воде и негорючую.

Поливиниловый спирт способен эфиризоваться и минеральными кислотами.

Эфиры поливинилового спирта и минеральных кислот. Поливинилфосфат получается (Амер. п. 2609360) реакцией водного раствора поливинилового спирта с фосфатом мочевины при 130—160°. Продукт реакции осаждается из водного раствора ацетоном. Степень замещения до 66 мол.%. Продукт реакции образует диаммониевую соль, которая легко отщепляет 1 мол.  $\text{NH}_3$ . Моноаммониевая соль сравнительно стабильна. Сырой продукт может быть очищен диализом для удаления избыточной мочевины и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Например, 60 г 85%-й  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и 60 г мочевины нагреваются до получения гомогенного раствора и смешиваются с 25 г низковязкого поливинилового спирта. Полученная паста нагревается затем в тонком слое при 150° в течение 15 мин., после чего обрабатывается в течение 8 час. ацетоном. Полученный продукт представляет собой аммоний-поливинилфосфат, содержащий 7.4% N и 17.9 Р.

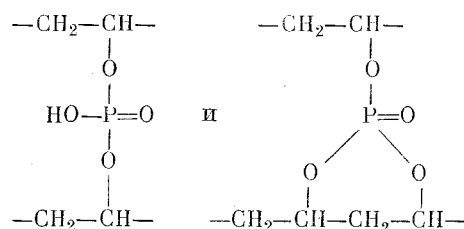
По другому примеру, поливинилфосфат получается при нагревании 300 г 85%-й  $\text{H}_3\text{PO}_4$  со 175 г мочевины до получения гомогенного раствора, к которому затем добавляется 100 г низковязкого поливинилового спирта. Смесь нагревается в течение 15 мин. при 150°, и продукт реакции осаждается при добавлении ацетона. Высушенный продукт содержит 19.6% Р и 9.8% N (что близко соответствует моноаммонийной соли производного, содержащего 3 фосфатных группы на 4 звена винилового спирта).

Изучалась также \* эфиризация поливинилового спирта при помощи  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , в процессе которой образовались не растворимые в воде соединения. При эфиризации первыми двумя кислотами получался желеобразный или каучукообразный продукт. Борат представлял собой более каучукообразное вещество. Эфиризация может вестись при температуре 100°. Наиболее типичным методом получения поливинилфосфатов является обработка поливинилового спирта хлорокисью фосфора.\*\*

\* Asida, Chem. High Polymers (Japan), 10, 117 (1953).

\*\* Daul, Reid, Reinhardt, Ind. Eng. Chem., 46, 1042 (1954).

К суспензии тонко измельченного поливинилового спирта в диоксане или хлорированных алифатических углеводородах постепенно при размешивании добавляется раствор хлорокиси фосфора в таком же растворителе. Выделяющийся при реакции хлористый водород удаляется путем вакуумирования. В результате реакции выпадает нерастворимый поливинилфосфат, представляющий собой смешанный продукт неполной степени замещения (30—35%), содержащий до 14.72% фосфора. Кислотное его число 180—200. Потенциометрическое титрование характеризуется кривой, типичной для двусосновных кислот. Реакция проходит как в одной цепи поливинилового спирта, так и между цепями, причем образуются как кислые эфиры, так и шпигте пространственные полимеры структуры:



Полимер легко образует аммониевые, натриевые и другие соли.

Соединения, имеющие, по-видимому, структуру смешанных фосфорных эфиров поливинилового спирта и целлюлозы, образуются при взаимодействии водного раствора поливинилфосфата с целлюлозой при температуре  $\sim 130^\circ$  в течение 10—30 мин. (Амер. п. 2610953).

Сернокислые эфиры образуются частично при реакциях с поливиниловым спиртом, в которых применяется в качестве катализатора серная кислота (кислотное омыление поливинилацетата, ацеталирование поливинилового спирта и др.). В этом случае небольшое число гидроксильных поливинилового спирта (обычно доли процента) связывается с серной кислотой, образуя кислые сернокислые эфиры.

Специальное получение поливинилсульфатов осуществляется (Амер. п. 2623037; Брит. п. 513076) путем обработки поливинилового спирта сульфлирующими агентами, в частности хлорсульфоновой кислотой в пиридине или сернокислым пиридином в присутствии металлических и галогенидных ионов и третичных аминов. Обработка хлорсульфоновой кислотой в пиридине осуществлялась при температуре  $100\text{—}60^\circ$  и при перемешивании реакционной смеси. Через 4 часа реакционный раствор выливался в метанол. При этом осаждался продукт реакции, содержащий 20.12% серы.\* Во втором случае 44 г поливинилового спирта, 160 г сернокислого пиридина, 59 г NaCl и 250 г пиридина нагревались в течение 8 час. при  $32^\circ$ . По завершении реакции пиридин удалялся и продукт промывался метиловым спиртом. Для очистки твердый смолообразный продукт реакции растворялся в воде, раствор отфильтровывался и осаждался ацетоном. Осадок снова промывался метиловым спиртом. Продукт содержал 0.46 группы сульфата натрия на 1 группу винилового спирта. Получение поливинилсульфата путем реакции поливинилового спирта с хлорсульфоновой кислотой в присутствии пиридина осуществлялось в ряде работ.\*\* Полу-

\* Bergström, Hoppe-Seylers, Z. phys. Chem., 238, 163 (1936); Karger и др., Helv. Chim. Acta, 26, 1296 (1943).

\*\* Karger и др., Helv. Chim. Acta, 27, 1427 (1944).

При взаимодействии поливинилового спирта с хлорсульфоновой кислотой продукт может изолироваться путем перевода соли пиридина в калиевую соль. Сырая калиевая соль кислого сернокислого эфира поливинилового спирта очищается осаждением из водного раствора избытком спирта. Таким образом, был получен эфир со степенью замещения 80.8%.\* Азотнокислый эфир поливинилового спирта может быть получен различными методами, в частности: а) обработкой азотной кислотой раствора поливинилового спирта в серной кислоте (Амер. п. 537303); б) взаимодействием поливинилового спирта с азотной кислотой в атмосфере инертного газа (Амер. п. 2118487); в) обработкой смесью серной и азотной кислоты при температуре ниже нуля (Фр. п. 924114).

По первому варианту, поливиниловый спирт растворяется в концентрированной серной кислоте, и к полученному раствору добавляется азотная кислота. При сливании обоих растворов температура повышается, и азотнокислый эфир поливинилового спирта выделяется в виде вязкой массы. После отделения нитрационной смеси, промывки и высушивания поливинилнитрат получается в виде слабо окрашенной в желтый цвет массы, взрывающейся при ударе и нагревании.

Смесь 40 вес. ч. порошкообразного поливинилового спирта вводится постепенно небольшими порциями при перемешивании в 500 вес. ч. охлажденной до  $0^{\circ}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Растворение идет медленно и через 1—2 часа заканчивается при значительном повышении вязкости раствора в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Раствор, освобожденный от содержания твердых частиц, вливается в охлажденную нитрующую смесь кислот. Нитрующая смесь получается смешением 930 вес. ч.  $\text{HNO}_3$  (удельного веса 1.48) и 1000 вес. ч.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (удельного веса 1.84). При продолжительном перемешивании прозрачный раствор постепенно нагревается. При  $45\text{--}50^{\circ}$  довольно быстро наступает помутнение, и нитрат выпадает в форме пластичных, более или менее связанных частиц. Нитрующую смесь быстро отделяют, продукт помещают в ледяную воду и основательно промывают, причем поливинилнитрат постепенно утрачивает пластичность. Выход достигает 80% от теоретического; содержание азота в поливинилнитрате равно 10%.

Нитрация в серной кислоте имеет ряд недостатков, связанных с малой растворимостью поливинилового спирта в концентрированной серной кислоте, малой скоростью эфиризации и неполной степенью замещения эфира, получаемого в указанных условиях. При взаимодействии поливинилового спирта с концентрированной азотной кислотой (по второму варианту) в атмосфере инертного газа (азот или  $\text{CO}_2$ ) удается получить продукт с содержанием азота до 15% (теоретически 15.72).

При нитрации смесью равных количеств концентрированных азотной и серной кислот (по третьему варианту) при температуре  $-4, -5^{\circ}$  удается получить поливинилнитрат с теоретическим содержанием азота и с почти количественным выходом. Продукт стабилизируется промывкой холодной водой, обработкой спиртом, многократной промывкой холодным раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и дистиллированной водой. Могут быть применены смеси азотной кислоты с другими (кроме серной кислоты) компонентами,\*\* например смеси азотной кислоты с уксусной кислотой или уксусным ангидридом или же тройные смеси: азотная кислота, уксусный ангидрид, четыреххлористый углерод.

\* Ogata и др., J. Am. Chem. Soc., 78, 2962 (1956).

\*\* Nomura, Oya, Nakamura, Chem. High Polymers (Japan), 4, 112 (1947).

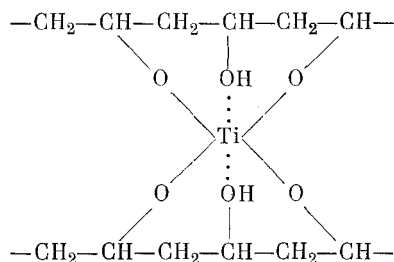


Относительно лучшие результаты были получены при введении в смесь уксусного ангидрида, в особенности в упомянутой тройной композиции с четыреххлористым углеродом при  $0^\circ$ , обеспечивающей получение продукта с полной степенью эфиризации. Реакция идет при этом в гетерогенной среде, и продукт нитрации сохраняет первоначальную форму поливинилового спирта. Продукт растворим в обычных органических растворителях, размягчается при температуре  $40-50^\circ$  и имеет  $n_D^{20}=1.65$ .

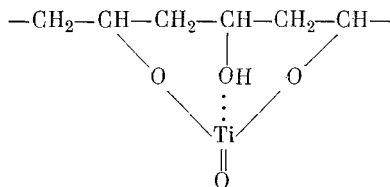
При получении азотнокислых эфиров поливинилового спирта следует иметь в виду, что азотная кислота окисляет поливиниловый спирт с разрушением его макромолекулярной структуры. Устранение этого процесса является весьма важным и достигается путем ведения реакции таким образом, чтобы поливиниловый спирт не оставался в контакте с воздухом, и применения низкой температуры реакции. Поливинилнитрат вследствие большого содержания  $\text{ONO}_2$ -групп, является взрывчатым веществом, более мощным, чем высокоазотный пироксилин.

Эфиры поливинилового спирта и титановые кислоты получают\* при взаимодействии поливинилового спирта с эфирами или солями титановой кислоты. Легко осуществляется, например, реакция с тетрабутиловым эфиром титановой кислоты, протекающая в водной среде с весьма большой скоростью. Подобным же образом идут реакции между поливиниловым спиртом и солями титановой кислоты, которые могут осуществляться поверхностно, при погружении в раствор титановой соли пленки или волокна из поливинилового спирта. (Амер. п. 2518193).

Поливинилтитановые эфиры обладают хорошей химстойкостью и водостойкостью и не гидролизуются при кипячении в воде. Предполагается, что наряду с валентными связями в поливинилтитановых эфирах устанавливаются и комплексные связи:



При поверхностной реакции образуются сложноэфирные соединения структуры:



**Неполные сложные эфиры поливинилового спирта.** Неполные эфиры поливинилового спирта, которые можно рассматривать как сополимеры винилового спирта и виниловых эфиров соответствующих кислот.

\* Schmidt, *Angew.*, 64, 536 (1952).

могут быть получены или при неполном омылении сложных эфиров поливинилового спирта, или при частичной этерификации поливинилового спирта. В зависимости от степени замещения гидроксильных групп в поливиниловом спирте такие эфиры по своим свойствам приближаются или к поливиниловому спирту, или к соответствующему поливиниловому эфиру. Эфиры средней степени замещения обладают промежуточными свойствами.

Неполностью омыленные поливинилацетаты могут быть получены при любом методе омыления, если реакцию прервать в определенный момент, отвечающий необходимой степени гидролиза. В определенных условиях получение неполных эфиров может быть также достигнуто соответствующей дозировкой омыляющего агента. Например (Канад. пат. 494299), получение растворов частично омыленного поливинилацетата осуществляется путем реакции полимера, содержащего не менее 45 вес. % поливинилацетата, в растворе с избытком метанола в присутствии щелочного катализатора, взятого в количестве не более 15 % эквивалентного количества по отношению к поливинилацетату, в присутствии воды в количестве 12—20 % от общего веса воды и метанола. Процесс можно также проводить в присутствии метилацетата, взятого в количестве не более 20 % от примененного метанола. По Фр. п. 921933 степень гидролиза различных поливиниловых эфиров от 10 до 80 % достигается при обработке сильными щелочами в присутствии вторичных или третичных спиртов.

Неполное омыление поливинилацетата может быть осуществлено также в присутствии кислого катализатора (Амер. п. 1971951; Канад. п. 318645), например, 20 г поливинилацетата, 40 г воды и 0.25 г концентрированной соляной кислоты нагреваются в течение 15 час. до 100°. При этом достигается 86 %-й гидролиз.

Частично омыленные поливинилацетаты в техническом их использовании соединяются в одну группу с поливиниловым спиртом и рассматриваются как его модификации. Растворимость их находится в зависимости от содержания остаточных ацетатных групп. Поливиниловый спирт при содержании 5 мол. % ацетатных групп уже не растворяется в холодной воде, но легко растворяется в воде, нагретой до 65—70°.

При 20 % ацетатных групп поливиниловый спирт частично растворим в воде при комнатной температуре, полностью переходит в раствор при температуре 35—40° и не выпадает при охлаждении. Поливиниловый спирт с содержанием 40 % ацетатных групп растворяется в воде при комнатной температуре, но выделяется при нагревании до 30—35°.

При содержании ацетатных групп выше 50 % поливиниловые спирты теряют способность растворяться в воде, но растворяются в водном метиловом спирте, причем чем выше содержание ацетильных групп, тем больше должно быть содержание метилового спирта в растворяющей смеси. При содержании 10—15 % ацетильных групп поливиниловый спирт в спрессованном виде обладает большей разрывной прочностью и удельной ударной вязкостью.

Поливиниловые спирты, представляющие собой продукты частичного гидролиза поливинилацетата, известны под различными фирменными названиями («Сольвар» и др.).\* Состав таких продуктов указывается двумя цифрами. Обозначение 40/15 указывает, например, что поливиниловый спирт получен из поливинилацетата с вязкостью 15 сп и содержит 40 вес. % поливинилацетата.

\* Morrison, Chem. Ind., 60, 387 (1941).

Ушаков и Кононова \* изучали процесс получения неполных эфиров муравьиной, уксусной, пропионовой, н.-масляной и изомасляной кислот. Поливинилформилаты различной степени замещения получались путем эфиризации поливинилового спирта в зависимости от концентрации муравьиной кислоты, температуры и времени реакции. Результаты соответствующих экспериментов приведены в табл. 107.

Таблица 107

Зависимость содержания формиатных групп в поливиниловом спирте от концентрации эфиризующей муравьиной кислоты, температуры и времени реакции

| Концентрация муравьиной кислоты, % | Модуль ванны | Температура реакции, °C | Время реакции, час. | Содержание формиатных групп, мол. % | Растворители, применяемые для получения пленок |
|------------------------------------|--------------|-------------------------|---------------------|-------------------------------------|--|
| 100                                | 1:6          | 18                      | 24                  | 78.0                                | Ацетон.  |
| 78                                 | 1:10         | 18                      | 30                  | 68.7                                | 80%-й водный ацетон.                           |
| 100                                | 1:6          | 18                      | 4                   | 53.8                                | 75%-й водный ацетон.                           |
| 78                                 | 1:10         | 0                       | 15                  | 48.1                                | 85%-й водный ацетон.                           |
| 78                                 | 1:10         | -2                      | 6                   | 36.3                                | 50%-й водный ацетон.                           |
| 35                                 | 1:20         | 18                      | 2                   | 10.4                                |  |

Поливинилформилаты со степенью замещения выше 70 мол. % осаждались из раствора в ацетоне метиловым спиртом в виде волокон, которые после сушки под вакуумом превращались в белые непрозрачные кусочки. При степени замещения 68—36 мол. % полимер осаждался из реакционной массы спиртом в виде слизеобразного вещества, которое тщательно промывалось сначала спиртом, а затем эфиром и высушивалось под вакуумом при температуре 20° в тонком слое.

Для получения неполностью замещенных винилацетатов производилось омыление поливинилацетата в абсолютном метаноле при модуле ванны 1:6, с различным количеством КОН, в течение 13—15 час., при комнатной температуре. Затем реакционная смесь разбавлялась ацетоном или водным ацетоном (при степени замещения ниже 60 мол. %) и полимер осаждался в воду. Результаты опытов приведены в табл. 108.

Таблица 108

Условия омыления поливинилацетата

| Количество КОН, % | Продолжительность реакции, час. | Вид реакционной смеси | Разбавитель          | Содержание ацетатных групп в полимере, мол. % |
|-------------------|---------------------------------|-----------------------|----------------------|---|
| 0.05              | 14                              | Жидкость.             | Ацетон.              | 70.8  |
| 0.15              | 14                              | »                     | »                    | 66.0  |
| 0.25              | 15                              | Гель.                 | 66%-й водный ацетон. | 58.5  |
| 0.32              | 15                              | »                     | 50%-й водный ацетон. | 45.5  |

\* С. Ушаков, Т. Кононова, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 117 (1955).

Исследование процесса реакции омыления поливинилацетата в целях получения поливинилового спирта с определенным содержанием ацетатных групп позднее было проведено Корбанком.\* При изучении процесса омыления во времени из омыляемой в присутствии щелочи смеси через определенные промежутки времени брались пробы. Пробы нейтрализовались (во избежание продолжения гидролиза) кислотой. После промывки метанолом выделенного из проб продукта и высушивания в нем определялись эфирные числа. Вследствие сильной зависимости скорости реакции от температуры в исходной смеси поддерживалась температура 20°. Катализатором переэтерификации служил метилат натрия, вводимый в различном количестве. Применялись также NaOH, KOH и другие щелочи. Примененный поливинилацетат имел  $K=87$ . При прочих равных условиях омыление происходило с различной скоростью в зависимости от количества катализатора (рис. 61). Так, реакция с 0.70% метилата натрия по отношению к поливинилацетату проходит значительно медленнее, чем с 0.94%. Отщепление главной массы ацетильных групп происходит в первые минуты процесса. В дальнейшем омыление прогрессивно замедляется до тех пор, пока реакция не остановится при определенном содержании остаточных ацетатных групп, зависящем от количества катализатора.

Автор указывает, что этот процесс открывает два пути для производства поливиниловых спиртов, содержащих определенное число ацетатных групп. Первый путь характеризуется прерыванием гидролиза при достижении заданного содержания ацетатных групп. При этом необходимо производить большое число промежуточных аналитических определений. Целесообразно проводить такой процесс «по времени». Для этого предварительными опытами определяется время, по истечении которого омыление доходит до заданного эфирного числа (исходный поливинилацетат должен быть строго стандартным, и при омылении должна поддерживаться постоянная температура).

Второй путь основан на том, что реакция останавливается по достижении определенной степени омыления в зависимости от количества примененного катализатора. Как и в первом случае, предварительными опытами на стандартном сырье и в условиях постоянной температуры реакции устанавливается количество катализатора, необходимое для достижения определенной степени омыления поливинилацетата.

Пропионовые эфиры поливинилового спирта с различным содержанием эфирных групп получались Ушаковым и Кононовой омылением поливинилпропионата, содержащего 98.5 мол. % эфира, в абсолютном метаноле с различным количеством KOH при комнатной

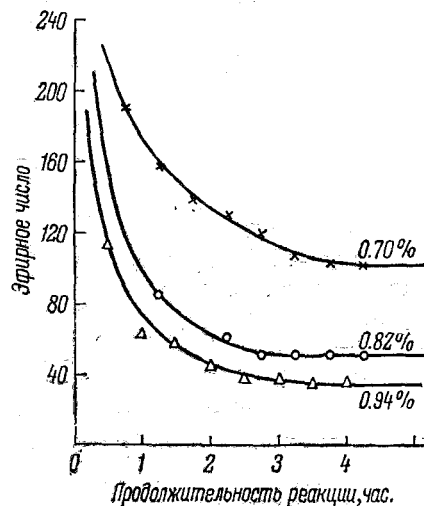


Рис. 61. Скорость гидролиза поливинилацетата в зависимости от количества катализатора (метилата натрия).

\* K o r b a n k, Chem. Techn., 9, № 2, 67 (1957).

температуре (табл. 109). Реакционная смесь выливалась в воду, тщательно промывалась водой в течение 48 час. и сушилась в вакууме при комнатной температуре и давлении 10 мм.

Таблица 109

## Условия омыления и свойства поливинилпропионата

| Количество КОН, % | Продолжительность, час. | Вид реакционной смеси | Растворитель для омыленного полимера | Содержание эфирных групп, мол. % |
|-------------------|-------------------------|-----------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| 0.2               | 13                      | Жидкость.             | Ацетон.                              | 72.6                             |
| 0.3               | 16                      | »                     | »                                    | 53.4                             |
| 0.4               | 14                      | Гель.                 | 50%-й водный метанол.                | 34.7                             |
| 1.0               | 24                      | »                     | Вода.                                | 1.2                              |

н. - Масляный эфир поливинилового спирта с различным содержанием эфирных групп получался омылением поливинилбутирата, содержащего 100 мол. % эфира, в абсолютном метаноле при комнатной температуре с различным количеством КОН (табл. 110).

Таблица 110

## Условия омыления н.-масляных эфиров поливинилового спирта

| Количество КОН, в % | Продолжительность, час. | Вид реакционной смеси | Разбавитель                  | Содержание эфирных групп, мол. % |
|---------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------------|----------------------------------|
| 0.5                 | 14                      | Жидкость.             | Ацетон.                      | 76.4                             |
| 0.6                 | 14                      | »                     | Метиловый спирт.             | 67.0                             |
| 1.0                 | 12                      | Гель.                 | 50%-й водный этиловый спирт. | 35.4                             |
| 2.0                 | 15                      | »                     | Вода.                        | 1.0                              |

Полученные эфиры осаждались из реакционной смеси в воду, затем тщательно промывались водой и сушились при комнатной температуре в вакууме (10 мм).

Изомасляные эфиры поливинилового спирта различной степени замещения получались при омылении поливинилизобутирата, содержащего 96.7 мол. % эфира, в аналогичных условиях (табл. 111).

Все указанные неполные эфиры были получены при сохранении средней длины полимерных молекул, что было показано омылением полученных эфиров до поливинилового спирта и сравнением их характеристических вязкостей с вязкостью исходного поливинилового спирта, из которого получался эфир. Характеристические вязкости поливиниловых спиртов, полученных из различных полимеров, колебались в пределах  $[\eta]$  от 0.72 до 0.78 при характеристической вязкости исходного (для получения полных эфиров) поливинилового спирта  $[\eta]=0.74$ .

Таблица 111

## Условия омыления изомасляных эфиров поливинилового спирта

| Количество<br>КОН, % | Продолжи-<br>тельность,<br>час. | Вид реакцион-<br>ной смеси | Разбавитель                      | Содержание<br>эфирных<br>групп,<br>мол. % |
|----------------------|---------------------------------|----------------------------|----------------------------------|---|
| 0.75                 | 14                              | Жидкость.                  | Этиловый спирт.                  | 77.7                                      |
| 1.0                  | 18                              | Вязкая жидкость.           | 50%-й водный этиловый<br>спирт.  | 56.0                                      |
| 2.0                  | 20                              | Гель.                      | 80%-й водный метиловый<br>спирт. | 34.7                                      |
| 4.0                  | 48                              | »                          | Вода.                            | 1.4                                       |

Производные поливинилового спирта простой эфирной функции. Простые поливиниловые эфиры могут быть получены различными, применяемыми в органической химии методами. Основным процессом является взаимодействие алкоголятов поливинилового спирта или щелочных производных, полученных при взаимодействии поливинилового спирта с водными растворами едких щелочей с алкил- или арилгалоидами и алкилсульфатами.

Алко го ля ты по ли ви ни ло во го спир та получают ся при его взаимодействии с металлическим натрием в жидком аммиаке (Амер. п. 2373782; Герм. п. 625446).\*

Получение алкоголятов поливинилового спирта изучалось Ушаковым и Лаврентьевой.\*\* В опытах применялся аммиак, полученный действием NaOH на хлористый аммоний и сконденсированный в реакторе, охлаждаемом смесью твердой углекислоты и ацетона. Газообразный аммиак перед конденсацией тщательно сушился путем пропускания над плавленными едким кали и натронной известью.

Во всех опытах над навеской тщательно высушенного поливинилового спирта (в виде порошка или пленки) было сконденсировано 50—70 мл жидкого аммиака. Навеска свеженарезанного металлического натрия бралась под слоем петroleйного эфира. Реакционная система после взятия навески металлического натрия освобождалась от следов воздуха и петroleйного эфира парами кипящего жидкого аммиака, после чего металлический натрий опускался в реакционную пробирку. Металлический натрий растворялся в жидком аммиаке, образуя темно-синий раствор, реагирующий с поливиниловым спиртом. Выделяющийся водород собирался в бюретке над водой, подкисленной серной кислотой.

Отмечено, что взятый небольшой избыток металлического натрия не влияет на реакцию, так как он не вызывает увеличения выделения водорода. В том случае, когда натрий был взят в недостаточном количестве, выделяется соответственно меньшее количество водорода. Выделившийся объем водорода близко соответствует теоретическому количеству (табл. 112).

Этими же авторами изучалось взаимодействие поливинилового спирта с водными растворами NaOH. Известно,\*\*\* что поливиниловый спирт не является инертным в отношении действия разведенных и концентриро-

\* Ind. Rubber World, 106, 139 (1942).

\*\* С. Ушаков, Е. Лаврентьева, ЖПХ, 26, 960 (1953).

\*\*\* Peierls, Mod. Plast., 18, 53 (1941).

Таблица 112

## Получение алкоголята поливинилового спирта

| Вид продукта      | Навеска поливинилового спирта, г | Навеска металлического натрия, г | Объем выделившегося водорода, мл (при 760 мм и 20°) | Теоретическое количество водорода, мл |
|-------------------|----------------------------------|----------------------------------|---|---------------------------------------|
| Порошок . . . . . | 0.1526                           | 0.0798                           | 38.15   | 38.84                                 |
|                   | 0.1314                           | 0.0989                           | 34.00   | 33.45                                 |
|                   | 0.1340                           | 0.0994                           | 35.20   | 35.11                                 |
| Пленка . . . . .  | 0.0230                           | 0.0120                           | 6.00  | 5.86                                  |
|                   | 0.0390                           | 0.0236                           | 10.10   | 9.93                                  |

ванных щелочей. В зависимости от концентрации щелочи, температуры и продолжительности воздействия поливиниловый спирт претерпевает более или менее глубокие изменения. При сильном нагревании (температуры 200—350°) с твердой щелочью могут быть получены поливиниловые кислоты (Герм. п. 588762).

При изучении этого вопроса Ушаковым и Лаврентьевой был получен поливиниловый спирт, полученный методом щелочного алколю в метаноле, характеризуемый следующими показателями: зольность 0.1%, содержание ацетатных групп 1.34%, характеристическая вязкость 0.720.

Для характеристики системы поливиниловый спирт—раствор едкого щелочи использовался так называемый косвенный метод, примененный Фивегом при изучении щелочной целлюлозы, характеризуемый определением изменения концентрации определенного объема раствора NaOH, в который вносился поливиниловый спирт.

Для установления границ растворимости поливинилового спирта в водных растворах едкого натра в зависимости от его концентрации и, следовательно, области применимости указанного метода, поливиниловый спирт обрабатывался растворами NaOH различной концентрации.

Оказалось, что при обработке поливинилового спирта слабыми растворами NaOH при комнатной температуре наблюдается частичная растворимость поливинилового спирта. При повышенной температуре растворимость увеличивается. Так, при обработке поливинилового спирта 50%-м водным раствором NaOH при температуре 60—65° в раствор переходит около 40% спирта. При обработке того же поливинилового спирта при 80—85° переходит в раствор уже ~83% поливинилового спирта, причем наблюдается значительная деструкция цепей поливинилового спирта.

Характеристическая вязкость поливинилового спирта до щелочной обработки  $[\eta]$ , равная 0.720, после обработки 5%-м раствором NaOH при 80—85° и пересаживания из подкисленного раствора ацетоном снизилась до 0.378.

При повышении концентрации раствора едкого натра растворимость уменьшается и при комнатной температуре поливиниловый спирт практически не растворим в растворах едкого натра концентрации 9—10%.

Таким образом, оказалось возможным применить косвенный метод при изучении реакции с поливиниловым спиртом для концентраций щелочи выше 10%.

Обработка поливинилового спирта растворами NaOH различной концентрации производилась следующим образом: в колбу отвешивалась точная навеска поливинилового спирта, приливалось 100 мл раствора NaOH, колба плотно закрывалась пробкой и встряхивалась на трясучке течение 10 час. при комнатной температуре. После встряхивания щелочной раствор отделялся от осадка и производилось определение концентрации щелочи. Разница между концентрациями исходной щелочи и полученной после обработки поливинилового спирта дает возможность вычислить количество щелочи, связанной поливиниловым спиртом.

Из данных табл. 113 видно, что водная щелочь вступает во взаимодействие с поливиниловым спиртом. Это было также подтверждено путем исчерпывающей отмывки абсолютным спиртом обработанного щелочью поливинилового спирта и его анализа. Количество связанной щелочи постепенно увеличивается с увеличением концентрации щелочи до ~20% и практически не меняется в пределах концентрации растворов NaOH

Таблица 113

Обработка поливинилового спирта водным раствором  
NaOH различной концентрации  
(количество NaOH равно 100 мл)

| Навеска поливинилового спирта, г | Концентрация NaOH, % | Количество NaOH       |   | Замещение, мол. % |
|----------------------------------|----------------------|-----------------------|---|-------------------|
|                                  |                      | связанное навеской, г | в г на 100 г поливинилового спирта (среднее из четырех определений) |                   |
| 5.6345                           | 1                    | 0.0760                | 1.34  | 1.47              |
| 4.9792                           | 2                    | 0.1065                | 2.13  | 2.34              |
| 5.5150                           | 3                    | 0.1605                | 2.91  | 3.20              |
| 5.6812                           | 6                    | 0.2081                | 3.66  | 4.03              |
| 5.6570                           | 7                    | 0.2113                | 3.73  | 4.10              |
| 5.4742                           | 8                    | 0.2116                | 3.86  | 4.25 *            |
| 5.2344                           | 10                   | 0.2630                | 5.02  | 5.52              |
| 5.4912                           | 11                   | 0.2866                | 5.22  | 5.74              |
| 5.6654                           | 12                   | 0.3180                | 5.61  | 6.17              |
| 5.0855                           | 14                   | 0.3077                | 6.05  | 6.65              |
| 5.2670                           | 17                   | 0.3521                | 6.68  | 7.35              |
| 5.5078                           | 18                   | 0.3911                | 7.10  | 7.81              |
| 5.5653                           | 19                   | 0.4339                | 7.79  | 8.57              |
| 5.9820                           | 20                   | 0.5459                | 9.12  | 10.03             |
| 4.9630                           | 21                   | 0.4400                | 8.86  | 9.75              |
| 5.4242                           | 23                   | 0.4654                | 8.58  | 9.43              |
| 5.3689                           | 26                   | 0.4455                | 8.29  | 9.12              |
| 5.3545                           | 28                   | 0.4521                | 8.44  | 9.28              |
| 5.0964                           | 30                   | 0.4208                | 8.25  | 9.07              |
| 5.4997                           | 31                   | 0.4499                | 8.18  | 9.00              |
| 5.1618                           | 33                   | 0.3415                | 6.61  | 7.27              |
| 4.9657                           | 34                   | 0.3090                | 6.22  | 6.84              |
| 5.3542                           | 36                   | 0.2667                | 4.98  | 5.47              |
| 5.7125                           | 37                   | 0.1745                | 3.05  | 3.35              |
| 5.0579                           | 38                   | 0.1344                | 2.65  | 2.91              |
| 5.2833                           | 39                   | 0.0926                | 1.75  | 1.92              |
| 5.1128                           | 40                   | Не присоединяется     |   |                   |

\* При концентрации щелочи ниже 10% часть поливинилового спирта переходит в раствор, поэтому представленные цифры могут быть сравнимы для концентрации > 10%.



от 20 до 30%. Начиная с 33%-й концентрации растворов NaOH количество связанной щелочи уменьшается, и при обработке поливинилового спирта щелочью 40%-й концентрации связывания щелочи уже не наблюдалось.

Кривая зависимости от концентрации щелочи ее связывания поливиниловым спиртом, полученная для поливинилового спирта, достигнув максимума (10 г NaOH на 100 г поливинилового спирта), затем постепенно падает, доходя до нуля при 40%-й концентрации NaOH (рис. 62).

Опытным путем было выяснено, что принятая десятичасовая продолжительность обработки во всех случаях достаточна для достижения равновесия.

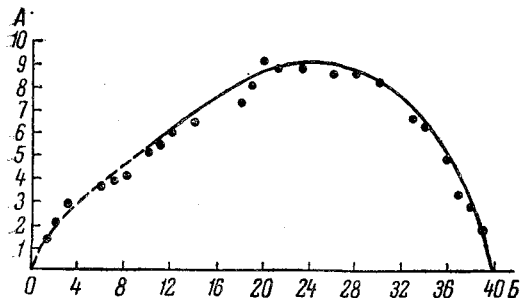


Рис. 62. Зависимость количества связываемой поливиниловым спиртом щелочи от концентрации раствора щелочи.

А — количество связанной щелочи в г на 100 г поливинилового спирта; Б — концентрация щелочи (в %).

При изменении температуры реакции от  $-20^{\circ}$  до  $80^{\circ}$  количество связанной щелочи заметно не меняется.

При температуре  $80^{\circ}$  цвет взятого поливинилового спирта изменяется от белого до коричневого.

Для выяснения вопроса, не происходит ли во время щелочной обработки деструкции поливинилового спирта, была определена характеристическая вязкость поливинилового спирта, выделенного из его щелочного производного. Оказалось, что характеристическая вязкость при

этом практически не меняется:  $[\eta]$  поливинилового спирта до щелочной обработки 0.753, а после обработки 0.750, что служит указанием на то, что при щелочной обработке поливинилового спирта в условиях опыта не происходит его деструкции.

В целях определения точности данных по связыванию NaOH косвенным методом, был произведен элементарный анализ щелочного производного поливинилового спирта, содержащего 8.6% связанного NaOH (или 4.94% Na). Для этого щелочное производное отмывалось абсолютным спиртом от механически удержанной щелочи и сушилось в вакууме при комнатной температуре. Данные элементарного анализа щелочного производного и количество присоединенной щелочи, рассчитанной косвенным методом, соответствуют друг другу и приблизительно отвечают (в данном случае) соединению, содержащему 1 мол. NaOH на 10 мол. поливинилового спирта.

Возникает вопрос, чем определяется предел связывания щелочи с поливиниловым спиртом, почему с увеличением концентрации щелочи после определенного предела уменьшается ее связывание и при обработке поливинилового спирта концентрированным (40%-м) раствором NaOH присоединения NaOH не наблюдается.

Объяснение этому можно искать в характере поверхностной реакции между поливиниловым спиртом и NaOH, при котором взаимодействие осуществляется лишь на поверхности частичек измельченного поливинилового спирта. Естественно было предположить, что в этой реакции большую роль играет смачиваемость поливинилового спирта растворами щелочи той или иной концентрации. Исследование смачиваемости, произведенное путем нанесения капель растворов NaOH различной concentra-

ции на пленки поливинилового спирта, и определение угла смачиваемости показали (рис. 63), что капля 20%-й щелочи растекается по пленке из поливинилового спирта, что объясняется малой величиной краевого угла. Капля 40%-й щелочи на пленке из поливинилового спирта остается сферической (большая величина краевого угла, жидкость не смачивает пленку).

Таким образом, отсутствие взаимодействия поливинилового спирта с водными растворами NaOH при превышении определенной величины концентрации раствора, по-видимому, объясняется несмачиваемостью поливинилового спирта в этих условиях.

Для выяснения вопроса о природе связи Na с поливиниловым спиртом в щелочном соединении, получаемом при обработке поливинилового спирта водным раствором NaOH, применялся метод сравнительного изучения инфракрасных спектров поглощения алкоголятов поливинилового спирта, полученных воздействием раствора металлического натрия в аммиаке и продукта обработки поливинилового спирта водным раствором щелочи.

Для этого пленка поливинилового спирта, толщиной  $\sim 15$   $\mu$  обрабатывалась 20%-м раствором NaOH в течение 10 час. при комнатной температуре. После этого пленка сушилась под вакуумом, отмывалась от механически удержанной щелочи абсолютным спиртом и вновь сушилась под вакуумом. Той же толщины пленка поливинилового спирта подвергалась действию металлического натрия в жидком аммиаке. Изучение инфракрасных спектров поглощения велось на регистрирующем монохроматоре ИСП-14<sup>6</sup>.



Рис. 63. Смачиваемость поливинилового спирта растворами NaOH.

Таблица 114

Инфракрасные спектры, различным образом обработанного поливинилового спирта и NaOH

| Название образца  | Полосы поглощения, $\mu$ |     |     |      |      |      |      |      |      |      |       |
|---|--------------------------|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| Поливиниловый спирт   | 3.0                      | 3.4 | —   | —    | —    | —    | —    | 8.14 | 8.80 | 9.16 | 10.90 |
| Поливиниловый спирт, обработанный раствором NaOH . . . . .                            | 3.0                      | 3.4 | —   | —    | —    | 6.99 | 7.56 | 8.14 | 8.80 | 9.16 | 10.90 |
| Поливиниловый спирт, обработанный металлическим Na в жидком NH <sub>3</sub> . . . . . | 3.0                      | 3.4 | —   | —    | —    | 7.04 | 7.56 | 8.12 | 8.80 | 9.16 | 10.88 |
| NaOH . . . . .  | —                        | —   | 6.1 | 6.68 | 6.86 | —    | —    | —    | —    | —    | —     |

Были получены в интервале от 2 до 13  $\mu$  спектры поглощения пленок: чистого поливинилового спирта, поливинилового спирта, обработанного водным раствором NaOH, и поливинилового спирта, обработанного металлическим Na в жидком аммиаке.

Из табл. 114 видно, что спектры поглощения поливинилового спирта, обработанного водным раствором NaOH и металлическим Na в жидком аммиаке, совпадают. Поскольку пленка, обработанная металлическим Na в жидком аммиаке, состоит из алкоголята поливинилового спирта, совпа-

дение спектров поглощения этого образца с образцом, обработанным NaOH, позволяет считать, что и при обработке поливинилового спирта водным раствором щелочи имеет место образование алкоголята.

Для подтверждения этого вывода был также снят спектр поглощения щелочи. Из табл. 114 видно, что щелочь имеет иные полосы поглощения, не совпадающие с полосами поглощения образцов поливинилового спирта после обработки щелочью или металлическим Na. Этот результат также подтверждает образование связи типа —ONa.

Однако рентгеновское изучение реакций \* между поливиниловым спиртом и щелочью [NaOH, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>] привело некоторых авторов к заключению, что поливиниловый спирт образует молекулярное соединение со щелочью.

Изучалось также \*\* набухание и количество щелочи, абсорбированной поливиниловым спиртом в системе: этиловый спирт—NaOH. По мнению авторов, результаты также подтвердили образование молекулярного соединения поливинилового спирта со щелочью.

Некоторые авторы \*\*\* полагают, что поливиниловый спирт, вероятно, вообще не образует с сильными щелочами соединений типа алкалицеллюлозы (на основании сравнительного изучения реакций тозилрования целлюлозы и поливинилового спирта).

Таким образом, так же как и в отношении целлюлозы, на природу связи между щелочью и поливиниловым спиртом в его щелочном производном существуют различные воззрения, и этот вопрос требует дополнительного изучения.

Простые эфиры поливинилового спирта. Метилирование поливинилового спирта пытались осуществить Штарк \*\*\*\* путем десятикратной обработки водного раствора поливинилового спирта диметилсульфатом при температуре водяной бани, причем полученный продукт содержал до 10% метоксильных групп.

Простые поливиниловые эфиры могут быть получены при использовании алкоголята поливинилового спирта. Водонерастворимые поливиниловые эфиры получают (Амер. п. 2373782) путем обработки поливинилового спирта (молекулярный вес не менее 8000), растворенного в аммиаке, металлическим натрием, также растворенным в жидком аммиаке; к образовавшемуся алкогольату поливинилового спирта добавляются галогид-алкилы, жидкий аммиак испаряется, и получается поливиниловый эфир, который подвергается очистке и высушиванию. Продукт не растворим в холодной и горячей воде.

Указывается также (Герм. п. 625446) на осуществление реакции поливинилового спирта с галогидоалкиламинами, например с бромэтиламином (BrC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>). Получаемое соединение обладает сродством к кислотным красителям. Например, 40 г поливинилового спирта смешивается с 200 мл 20%-го раствора NaOH и при перемешивании добавляется в смесь 100 г порошка бромэтиламина. При нагревании массы образуется прозрачная жидкость. После сгущения ее выпаркой воды на водяной бане выливают раствор в метанол, причем осаждается белый, растворимый в воде порошок с содержанием N 2.34%.

\* Okada, Sakurada, Chem. High Polymers (Japan), 9, 13 (1952).

\*\* Nagan, Yoshioka, Chem. High Polymers (Japan), 9, 19 (1952).

\*\*\* Lagache, Ann. Chimie, 1, jan.—fevr., 5 (1956).

\*\*\*\* Starck, Diss., Freiburg, 22 (1928).

Лосев и Тростянская \* получали простые эфиры поливинилового спирта, обрабатывая водный раствор поливинилового спирта щелочью и затем (при температуре 60—80°) диалкилсульфатом. Получались эфиры невысокой степени замещения (до 16.4% после первой эфиризации и до 27% после повторных).

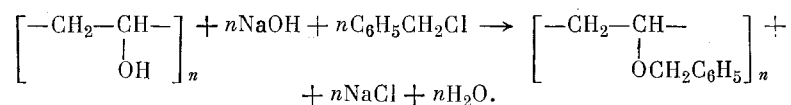
При обработке алкоголята поливинилового спирта (полученного взаимодействием с металлическим натрием в жидком аммиаке) при обычной температуре йодистыми алкилами получался сильно деструктурированный и дегидратированный полиэфир низкой степени замещения.

Ушаков и Лаврентьева \*\* изучили реакцию между щелочным производным поливинилового спирта, полученным при его взаимодействии с водным раствором NaOH и различными галоидалкилами и аралкилами и алкилсульфатами.

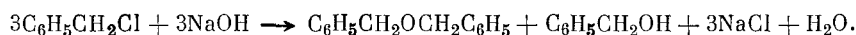
Бензиловый эфир поливинилового спирта получался ими при взаимодействии щелочного производного поливинилового спирта с хлористым бензилом. При бензилировании одновременно с основной реакцией бензилирования протекает побочная реакция омыления хлористого бензила с образованием бензинового спирта и дибензинового эфира. Так же как и при получении простых эфиров целлюлозы взаимодействием алкалицеллюлозы с галоидаралкилами и алкилами (например, при синтезе бензил- и этилцеллюлозы) такие реакции идут с большей интенсивностью, чем основная реакция, что приводит к большому расходу аралкилирующего или алкилирующего агента.

Как известно, для получения простых эфиров целлюлозы со степенью замещения 2—2.5-гидроксильных приходится израсходовать 10 и более молей соответствующих галоидалкилов. Реакция с поливиниловым спиртом протекает во многом аналогично таковой для целлюлозы и характеризуется теми же основными особенностями. Для бензинового эфира такой особенностью является образование высококипящих «пластифицирующих» примесей к основному продукту реакции, существенным образом затрудняющих их очистку.

Образование простого бензинового эфира поливинилового спирта можно изобразить условно следующим образом:



Побочная реакция протекает по уравнению:



Реакция бензилирования поливинилового спирта осуществлялась следующим образом: к щелочному производному поливинилового спирта (в водно-щелочной среде) добавлялся хлористый бензил, и смесь нагревалась до температуры 60—70° при непрерывном перемешивании. Через некоторое время образовывалась стойкая эмульсия молочно-белого цвета густой консистенции. Для характеристики скорости реакции через определенные промежутки времени брались пробы эмульсии, в которых определялось содержание свободного NaOH.

Реакция велась до полного омыления хлористого бензила. По окончании реакции эмульсия продувалась водяным паром для отгонки побочных

\* И. Лосев, Е. Тростянская, ЖОХ, 17, 122 (1947).

\*\* С. Ушаков, Е. Лаврентьева, ЖПХ, 28, 407 (1955).

продуктов реакции и отмывалась водой до нейтральной реакции и отсутствия реакции на  $\text{Cl}$ . Сушка эфира производилась в вакуум-сушилке при температуре  $40-50^\circ$  и остаточном давлении 5 мм до постоянного веса.

Высушенные образцы анализировались на содержание гидроксильных и бензоксильных групп и производился их элементарный анализ сжиганием по Либиху. Гидроксильные группы определялись методом фталирования.\*

Для определения бензоксильных групп была применена реакция между  $\text{HJ}$  и простым эфиром.\*\* Йодистый бензил, получаемый при реакции  $\text{HJ}$

с бензиловым эфиром, извлекался вместе со следами йода петролевым эфиром. Эфирная вытяжка освобождалась от раствора йода молекулярным серебром, и йодистый бензил определялся после взаимодействия с  $\text{AgNO}_3$  в виде  $\text{AgJ}$ .

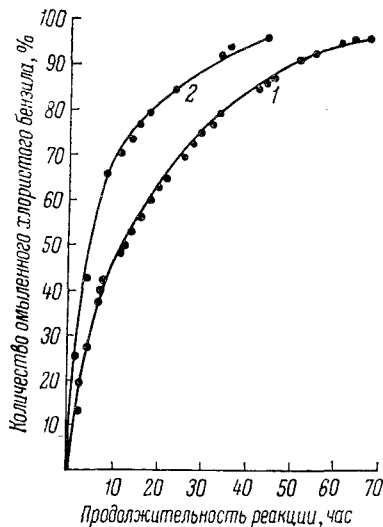
В процессе работы изучалось влияние соотношения взятых в реакцию компонентов (поливинилового спирта, едкого натра и хлористого бензила) концентрации раствора  $\text{NaOH}$  и продолжительности бензилирования на степень замещения бензоксильными группами.

В работе использовался поливиниловый спирт, полученный щелочным алкоголизом поливинилацетата в абсолютном метаноле, с характеристической вязкостью  $[\eta]=0.76$ , содержащий 1.3% (молярных) неомыленных ацетатных групп.

Для выяснения хода реакции был поставлен ряд опытов при различных соотношениях компонентов реакции. Данные двух опытов, являющихся типичными, приводятся ниже.

Рис. 64. Омыление хлористого бензила.

1 — опыт А; 2 — опыт В.



Опыт А проведен при соотношении  $\text{NaOH}$  5.5 мол. (в виде раствора 20%-й концентрации) на 1 мол. поливинилового спирта. Хлористого бензила взято эквивалентное по щелочи количество. Взято в реакцию: поливинилового спирта 5.00 г,  $\text{NaOH}$  25.15 г (в пересчете на твердую щелочь), хлористого бензила 67.88 г. В начале реакции омыление хлористого бензила идет быстро, а затем затухает и через 66 час. практически заканчивается.

Опыт В проведен при соотношениях (молярном)  $\text{NaOH}$  к поливинилому спирту 6 : 1 и хлористого бензила к поливинилому спирту 3 : 1. Концентрация раствора щелочи 20%. Взято в реакцию: поливинилового спирта 5.00 г,  $\text{NaOH}$  29.00 г (в пересчете на твердую щелочь), хлористого бензила 42.98 г.

Периодически брались пробы эмульсии. После очистки от побочных продуктов реакции и сушки полученный эфир имеет вид прозрачной хрупкой смолы светло-желтого цвета, растворимой в спирто-бензоле (1 : 1), ацетоне и этилацетате.

\* Elving, Warshawsky, Ind. Eng. Chem., Anal. Edit., 19, 1004 (1947).

\*\* И. Езриелев, Л. Соловейчик, Журн. «Пласт. массы», № 2, 15. (1933).

Из рис. 64 видно, что реакция омыления хлористого бензила идет быстро в течение первых 10 час., а затем постепенно замедляется.

Для выяснения влияния продолжительности бензилирования на степень замещения поливинилового спирта был поставлен опыт В (табл. 115).

Таблица 115

Влияние продолжительности бензилирования на степень замещения поливинилового спирта

| Время<br>взятия<br>пробы,<br>час. | Элементарный анализ |         | Бензоксиль-<br>ные группы,<br>мол. % | Гидроксиль-<br>ные группы,<br>мол. % |
|-----------------------------------|---------------------|---------|--------------------------------------|--------------------------------------|
|                                   | углерод             | водород |                                      |                                      |
| 8                                 | 70.07               | 8.42    | 37.36                                | 60.64                                |
| 30                                | 72.76               | 7.75    | 49.14                                | 50.41                                |

Опыт проведен при соотношениях (молярных) NaOH к поливиниловому спирту 3 : 1 и хлористого бензила к поливиниловому спирту 2 : 1 при 20%-й концентрации NaOH.

Бензилирование проводилось при температуре 60—65° при перемешивании мешалкой. При завершении реакции был произведен анализ двух проб через 8 и 30 час.

Данные элементарного анализа соответствуют найденному содержанию гидроксильных и бензоксильных групп и указывают на получение бензиловых эфиров поливинилового спирта степени замещения 40—50 мол. % в зависимости от продолжительности реакции бензилирования.

Были поставлены также опыты получения бензиловых эфиров поливинилового спирта в более мягких температурных условиях. В результате этих опытов выяснено, что при комнатной температуре и при температуре 30—60° реакция практически не идет. Реакция сразу же начинается при температуре 60—65°. При повышении температуры до 90—95° получают резинообразные продукты темного цвета.

В целях характеристики влияния наличия растворителя в сфере реакции было проведено несколько опытов бензилирования в среде этилового спирта. Опыты проводились при одном и том же молярном соединении взятых в реакцию компонентов (NaOH : поливиниловый спирт = 5 : 1, хлористый бензил : поливиниловый спирт = 3 : 1), а количество растворителя менялось от 20 до 40 %. В результате опытов с применением растворителя были получены бензиловые эфиры низкой степени замещения, причем с увеличением количества растворителя уменьшается степень замещения бензоксильными группами (от 40 до 17 мол. % в зависимости от количества растворителя).

Из продуктов реакции выделен простой смешанный этилбензиловый эфир ( $C_2H_5OCH_2C_6H_5$ ).

При получении бензилового эфира поливинилового спирта в среде растворителя (табл. 116) и предварительной обработке поливинилового спирта крепкой щелочью (34.5%) при том же соотношении взятых в реакцию компонентов образуется гелеобразная масса коричневого цвета, которая при продувке водяным паром растворяется в воде. При таких условиях опыта главным образом идет побочная реакция образования этилбензилового эфира (с выходом ~85% от теоретического).

Таблица 116

## Синтез бензиловых эфиров поливинилового спирта в среде этилового спирта

| Количество спирта, % | Продолжительность реакции, час. | Элементарный анализ |         | Гидроксильные группы, мол. % |
|----------------------|---------------------------------|---------------------|---------|------------------------------|
|                      |                                 | углерод             | водород |                              |
| 40                   | 10                              | 58.75               | 8.63    | 83.22                        |
| 30                   | 10                              | 64.46               | 8.06    | 75.51                        |
| 25                   | 10                              | 69.91               | 8.05    | 65.11                        |
| 20                   | 10                              | 71.63               | 8.18    | 60.94                        |

Для выяснения влияния концентрации NaOH (при предварительной обработке поливинилового спирта раствором щелочи) на степень замещения бензоксильными группами был поставлен ряд опытов при одном

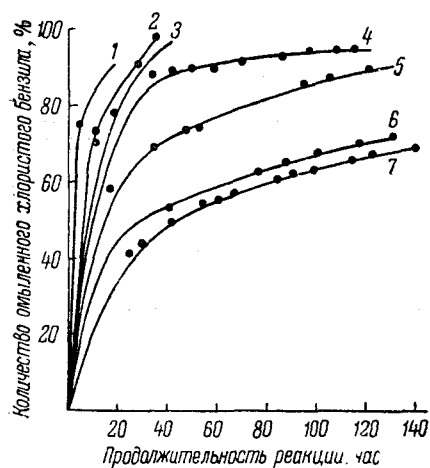


Рис. 65. Влияние концентрации щелочи на степень омыления хлористого бензила.

Концентрация NaOH: 1 — 5%; 2 — 10%; 3 — 15%; 4 — 20%; 5 — 25%; 6 — 35%; 7 — 40%.

и том же молярном соотношении взятых в реакцию компонентов (NaOH : поливиниловый спирт — 5 : 1, хлористый бензил : поливиниловый спирт — 4 : 1), а концентрация щелочи менялась от 5 до 40%.

Изучение скорости омыления хлористого бензила показало, что реакция протекает быстро в течение первых 6—10 час., а затем скорость ее постепенно снижается. При обработке поливинилового спирта щелочью низкой концентрации (5—10%) реакция омыления хлористого бензила быстро заканчивается, в то время как при обработке щелочью 30—40%-й концентрации, при бензилировании до 130 час., хлористый бензил омыляется до 70%. Данные опытов по изучению влияния концентрации примененной щелочи на степень замещения бензоксильными группами приведены на рис. 65 и в табл. 117.

С изменением концентрации NaOH от 5 до 40% степень замещения на бензоксильные группы увеличивается от ~10 до 80 мол. % Таким образом, концентрация щелочи оказывает самое существенное влияние на процесс бензилирования поливинилового спирта.

Повторное бензилирование отмытого от примесей и высушенного бензилового эфира поливинилового спирта в условиях, аналогичных первому бензилированию исходного поливинилового спирта, приводит к дальнейшему повышению степени бензилирования (табл. 118).

Теми же авторами изучался синтез метиловых и н.-бутиловых эфиров поливинилового спирта. Опыты метилирования поливинилового спирта проводились следующим образом: к щелочному производному поливинилового спирта в водно-щелочной среде добавлялся диметилсульфат, и смесь нагревалась до 60—65° при непрерывном перемешивании мешал-

Таблица 117

Влияние концентрации щелочи на степень бензилирования поливинилового спирта

| Концентрация раствора NaOH, % | Элементарный анализ бензиловых эфиров |      | Бензоксильные группы, мол. % | Гидроксильные группы, мол. % |
|-------------------------------|---------------------------------------|------|------------------------------|------------------------------|
|                               | С, %                                  | Н, % |                              |                              |
| 5                             | 59.18                                 | 8.82 | —                            | 88.18                        |
| 10                            | 63.46                                 | 8.77 | —                            | 82.52                        |
| 15                            | 69.95                                 | 8.27 | —                            | 73.67                        |
| 20                            | 71.95                                 | 8.24 | 38.81                        | 55.48                        |
| 25                            | 73.47                                 | 8.17 | 48.32                        | 46.54                        |
| 30                            | 75.28                                 | 7.97 | —                            | 36.83                        |
| 35                            | 76.28                                 | 7.87 | —                            | 23.33                        |
| 40                            | 78.44                                 | 7.68 | —                            | 12.69                        |

Таблица 118

Повторное бензилирование поливинилового спирта

|                                    | Элементарный анализ |      | Замещение на бензильные группы, мол. % |
|------------------------------------|---------------------|------|--|
|                                    | С, %                | Н, % |  |
| Исходный бензиловый эфир . . . . . | 72.72               | 7.80 | 43.13                                  |
| Повторное бензилирование . . . . . | 75.98               | 8.17 | 60.37                                  |
| 2-е бензилирование . . . . .       | 76.23               | 8.25 | 62.00                                  |

кой. Через определенные промежутки времени брались пробы реакционной смеси, в которых определялась концентрация NaOH. Реакция велась до полного прекращения омыления диметилсульфата. После окончания реакции на дно колбы выпадал белый кристаллический осадок ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), а в жидкой фазе был взвешен светло-желтый хлопьевидный осадок метилового эфира поливинилового спирта. Этот осадок отделялся от жидкой фазы фильтрованием, очищался от побочных продуктов реакции, высушивался в вакууме при 20—30° и анализировался. Ввиду растворимости низкометилованных продуктов в воде для отделения высокомолекулярного продукта реакции от примесей применялся диализ.

Однако оказалось возможным использовать и более простой метод, а именно последовательное переосаждение метилового эфира поливинилового спирта в ацетон из водного раствора. Для полной очистки продукта от соли и щелочи оказалось необходимым провести несколько последовательных операций (2—3). В очищенном продукте определялось содержание гидроксильных и метоксильных групп, его растворимость и производился элементарный анализ. Метоксильные группы определялись по методу Фибека и Шваппена,\* гидроксильные — методом фталирования.

\* Vieböck, Schwarzen, Ber., 63, 2818 (1930).



Изучалось влияние на течение реакции и свойства продукта концентрации щелочи и соотношения между поливиниловым спиртом, щелочью и диметилсульфатом. Характеристика одного из опытов приведена в табл. 119.

Таблица 119  
Метилирование поливинилового спирта

| Продолжительность реакции, час. | Содержание NaOH в растворе, г | Расход NaOH на омыление, г | Диметилсульфат в растворе, г | Израсходовано диметилсульфата |       |
|---------------------------------|-------------------------------|----------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------|
|                                 |                               |                            |                              | г                             | %     |
| 8                               | 3.18                          | 51.97                      | 4.40                         | 81.85                         | 94.57 |
| 15                              | 2.23                          | 0.95                       | 3.21                         | 1.49                          | 1.72  |
| 20                              | 2.23                          | 0                          | 3.21                         | 0                             | 0     |
| Всего . .                       | —                             | 52.92                      | —                            | 83.84                         | 96.29 |

Применялось молярное соотношение NaOH : диметилсульфат : поливиниловый спирт = 4 : 4 : 1. Взято в реакцию поливинилового спирта 1.15 г, NaOH 55.15 г, диметилсульфата 86.55 г. Реакция проводилась при температуре 60—65°. Полученный продукт содержал 11.75 мол. % метоксильных групп. В зависимости от условий реакции были получены продукты, содержащие до 20 мол. % метоксильных групп. Метилловые эфиры поливинилового спирта со степенью замещения до 10 мол. % растворимы в горячей воде (80°) и в спирто-водной смеси (1 : 1). Метилловые эфиры со степенью замещения 10—20 мол. % растворимы в спирто-водной смеси (1 : 1) и в диметилформамиде.

Бутиловые эфиры поливинилового спирта получались при воздействии нормального бромистого бутила на щелочное производное поливинилового спирта в водно-щелочной среде. Для характеристики скорости омыления бромистого бутила через определенные промежутки времени брались пробы реакционной смеси, в которой определялось содержание свободного NaOH. Полученный бутиловый эфир поливинилового спирта продувался водяным паром для удаления побочных продуктов реакции и не вошедшего в реакцию бромистого бутила, промывался горячей водой до нейтральной реакции и сушился при температуре 30—40° и остаточном давлении 5—10 мм. Опыты проводились с раствором водной щелочи концентрации 19.5%. Реакция велась при температуре 60—65°. Количество бромистого бутила и щелочи менялось от 2 до 8 мол. на 1 мол. поливинилового спирта. Эфир анализировался на содержание свободных гидроксильных групп, и определялся его элементарный состав. Изучалось влияние основных показателей, оказывающих влияние на течение реакции (соотношение компонентов, продолжительность и температура реакции, влияние разбавителей). Омыление бромистого бутила в условиях опыта идет очень медленно, и бромистый бутил полностью не омыляется. Авторами были получены эфиры степени замещения (мол. %) до ~50. Полученные эфиры представляли собой мягкие эластичные массы, окрашенные в желтый цвет. Бутиловые эфиры поливинилового спирта плохо растворимы. Они набухают в пиридине и дихлорэтане. Растворяются при нагревании в диметилформамиде.

Общим для всех изученных процессов получения простых эфиров поливинилового спирта является ряд характерных особенностей, опре-

ляемых гетерогенностью реакции на всех ее стадиях. Вследствие развития побочных реакций омыления эфиризующего агента приходится применять значительный его избыток. Во избежание деструктирующего воздействия образующейся сильной минеральной кислоты необходимо применять также избыток щелочи (не меньше эквивалента по кислоте) для нейтрализации.

Условия гетерогенной реакции мешают протеканию ее до конца. Вначале реакция идет быстро, затем замедляется и через несколько часов практически прекращается (при наличии в реакционной смеси остатка свободной щелочи и эфиризующего агента). Особую роль играет получение той или иной степени дисперсности частиц, чем в значительной степени и определяется достижение того или иного практического предела эфиризации.

При бензилировании, например, образуется стойкая эмульсия, что способствует более быстрому и глубокому протеканию реакции, тогда как с бромистым бутилом и особенно с диметилсульфатом такой эмульсии не образуется. Играет также роль скорость омыления эфиризующих агентов, которая весьма различна. Большую роль играет концентрация NaOH, с повышением которой степень замещения эфиров увеличивается. Применение разбавителей (спирт) во всех случаях существенно снижает степень эфиризации, в связи с тем, что в этом случае резко ускоряется побочная реакция омыления эфиризующего агента. При всех реакциях получения простых эфиров поливинилового спирта, осуществленных авторами, принятые условия обеспечивали сохранение средней длины молекулы полимера.

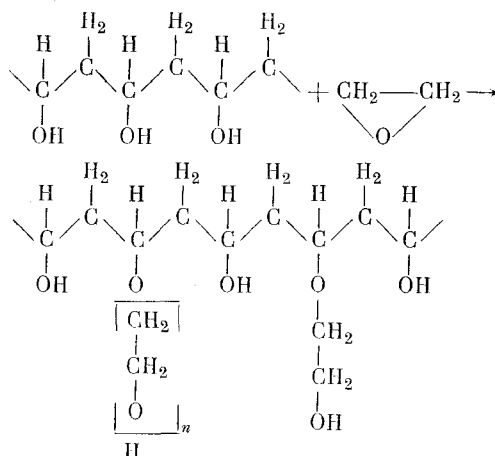
Поливиниловый спирт реагирует также и с различными хлорозамещенными простыми эфирами, например монохлордиметиловым эфиром (полученным из параформа, метанола и газообразной HCl),  $\alpha$ -хлорэтилбутиловым эфиром,  $\alpha$ -хлорэтилфениловым эфиром,  $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -тетрахлордиэтиловым эфиром и др. (Герм. п. 615051).

Реакция осуществляется путем добавления хлорозамещенных эфиров к поливинилового спирту, суспендированному в нейтральном растворителе.

Можно исходить из алкоголятов поливинилового спирта или применять в качестве разбавителей третичные основания, связывающие отщепляющуюся при реакции HCl. Например, 44 г поливинилового спирта суспендируют в 500 г кипящего хлороформа. В суспензию постепенно по каплям прибавляют при энергичном перемешивании 80 г монохлордиметилового эфира. Немедленно начинается выделение HCl, и реакционная смесь постепенно приобретает гелеобразную консистенцию. Примерно через 4 часа получается прозрачный высоковязкий раствор, который промывается водой до нейтральной реакции, после чего хлороформ удаляется путем отгонки с водяным паром. Продукт реакции представляет собой белую, твердую массу, растворимую в хлорированных углеводородах, хлороформе и диоксане. Подобным же образом осуществляется реакция с  $\alpha$ -хлордиэтиловым эфиром, хлорметилгексиловым эфиром,  $\alpha$ -хлорэтилгексиловым эфиром,  $\alpha$ -хлорбутилэтиловым эфиром и др.

О к с и э т и л п о л и в и н и л о в ы й с п и р т получается при взаимодействии поливинилового спирта с окисью этилена (Герм. п. 575141, 727955; Амер. п. 1971662; Брит. п. 346323).

Взаимодействие поливинилового спирта с окисью этилена идет по реакции:



По одному из примеров, 100 вес. ч. поливинилового спирта смешивают с 100—200 вес. ч. окиси этилена и смесь нагревается в течение нескольких часов до 50—100° в автоклаве. После отгонки избыточной окиси этилена остается 100—150 вес. ч. продукта, по внешнему виду почти не отличающегося от исходного поливинилового спирта, но более мягкого и пластичного.

Рекомендуется также вести процесс при нагревании под давлением в водном растворе в щелочной среде (Брит. п. 368530). Предполагается также для реакции с окисью этилена или пропилена применять третичные органические основания в качестве катализатора (Брит. п. 361891, 364323).

Осуществление синтеза оксиэтилполивинилового спирта описывается, например, следующим образом;\* поливиниловый спирт (высоковязкий, 98—100% гидроксидов) высушивается под вакуумом при 60° в течение 24 час. Высушенный поливиниловый спирт (в виде порошка) нагревается с двойным по весу количеством окиси этилена при 80° в бомбе из нержавеющей стали, после чего избыток окиси этилена отгоняется и получается продукт реакции в виде белого порошка, который экстрагируется метанолом, высушивается под вакуумом, взвешивается и анализируется. Подобно другим гетерогенным реакциям реакция между жидкой смесью окиси этилена и поливиниловым спиртом нелегко воспроизводима, и конверсия не является определенной функцией времени реакции. Однако оказалось возможным приготовить ряд продуктов, содержащих около 12, 19 и 35% связанной окиси этилена после 12, 17 и 30 час. нагревания.

Для исследования авторами были взяты образцы оксиэтилполивинилового спирта с содержанием около 12, 19 и 35% связанной окиси этилена, приготовленные в отсутствии воды (образцы А, В и С) и один образец (D), содержащий 18% окиси этилена, приготовленный в присутствии воды. Для удаления примеси гликоля и полигликолей образцы экстрагировались метанолом и высушивались. Исходный поливиниловый спирт и оксиэтилполивиниловый спирт анализировались на содержание связанной окиси этилена по модифицированному методу Цейзеля.\*\* Анализы оксиэтилполивинилового спирта дали результаты, приведенные в табл. 120, удовлетворительно согласующиеся с результатами, вычисленными по увеличению веса поливинилового спирта после обработки окисью этилена.

\* Cohen, Haas, Slotnick, J. Polymer Sci., 11, 193 (1953).

\*\* Ind. Eng. Chem., 18, 500 (1946).

Поливиниловый спирт и оксиэтилполивиниловый спирт (0.42 г) обрабатывались избытком толуолсульфохлорида в пиридине (50 мл) при 25° в течение определенного времени. Продукт осаждался в смесь гексана и ацетона, вновь осаждался из гексана в ацетон, промывался водным ацетоном, высушивался под вакуумом при температуре 50° и анализировался на содержание окиси этилена, серы и хлора.

Содержание серы непосредственно определяется содержанием тозила, а хлор вступает в цепь при замещении иона тозилата хлоридом. Сумма тозила и хлора является мерой конверсии гидроксидов оксиэтилполивинилового спирта в тозилловые эфиры.

Рассмотрение данных таблицы показывает, что тозирование первичных гидроксидов, введенных при оксиэтировании, идет довольно быстро и что сопутствующее и последующее тозирование незамещенных вторичных гидроксильных остатков поливинилового спирта (не тозирующихся в чистом поливиниловом спирте) идет также довольно быстро, так что в этом случае трудно определить содержание первичных гидроксильных групп по их способности к тозированию. Однако число молей связанной окиси этилена на основную молекулу оксиэтилполивинилового спирта в каждой серии тозилатов показывает, что практически вся связанная окись этилена присутствует в виде простых оксиэтильных групп, а не полигликольных цепей.

Таким образом, оксиэтильные группы увеличивают реактивность части незамещенных вторичных гидроксидов исходного поливинилового спирта. Возможно, что оксиэтильные группы оказывают такое влияние, внося беспорядок в нормальную прочную, связанную водородными мостиками структуру поливинилового спирта и делают области, примыкающие к ним, более доступными к воздействию растворителей и реагентов.

Таблица 120

Анализ поливинилового спирта, оксиэтилполивинилового спирта и их тозилатов

| Образцы             | Время тозирования, час. | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O, % | S, % | Cl, % | Моли (на единицу винилового спирта) |       |       |
|---------------------|-------------------------|------------------------------------|------|-------|-------------------------------------|-------|-------|
|                     |                         |                                    |      |       | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O     | тозил | хлор  |
| Поливиниловый спирт | 0                       | 0                                  | —    | —     | 0                                   | —     | —     |
|                     | 1.07                    | —                                  | 0.5  | 0.1   | —                                   | 0.007 | 0.004 |
|                     | 5.15                    | —                                  | 0.3  | 0.1   | —                                   | 0.004 | 0.004 |
|                     | 25.6                    | —                                  | 0.2  | 3.2   | —                                   | 0.003 | 0.044 |
| A . . . . .         | 0                       | 12.0                               | —    | —     | 0.14                                | —     | —     |
|                     | 23.5                    | 4.75                               | 10.6 | 3.7   | 0.11                                | 0.34  | 0.11  |
| D . . . . .         | 0                       | 18.0                               | —    | —     | 0.22                                | —     | —     |
|                     | 1.53                    | 9.6                                | 12.0 | 0.8   | 0.30                                | 0.51  | 0.031 |
|                     | 5.07                    | 7.2                                | 12.9 | 2.3   | 0.24                                | 0.59  | 0.096 |
|                     | 24.0                    | 4.8                                | 3.8  | 0.16  | 0.72                                | 0.72  | 0.159 |

При этом чем более гомогенна реакция оксиэтирования, т. е. чем более беспорядочно распределены оксиэтильные группы, тем большее влияние они будут оказывать в отношении реакций со вторичными гидроксидом.

Так, в образце A тозируется ~36% остаточных вторичных гидроксидов. Образец же D, приготовленный в присутствии воды, способен

к большему тозилированию (84%), что можно объяснить тем, что в этом образце замещение на оксиэтильные группы произошло более равномерно. На то, что введение оксиэтильных групп в поливиниловый спирт весьма увеличивает чувствительность продукта к некоторым растворителям, указывает количественное изменение равновесия набухания этих материалов в пиридине.

Поливиниловый спирт абсорбирует менее 1% по весу пиридина, но образец А, содержащий только 12% окиси этилена, поглощает уже 83% по весу пиридина. Образец D, содержащий только 18% окиси этилена, но более гомогенно распределенной, поглощает до 450% по весу пиридина.

Таким образом, присутствие замещающих групп и их распределение в молекуле полимера весьма способствует действию растворителей и химических агентов. Высказанное соображение подтверждается авторами также рентгенографическим путем. Поливиниловый спирт, модифицированный окисью этилена, отличается более низким модулем на изгиб и более чувствителен к нагреванию и влажности по сравнению с исходным поливиниловым спиртом. Водные растворы обнаруживают менее выраженную тенденцию к гелеобразованию в сравнении с поливиниловым спиртом. Для некоторых целей это свойство имеет преимущество. Продукты, содержащие 25% связанной окиси этилена (по весу), представляют собой белые порошки, по наружному виду сходные с поливиниловым спиртом; при 25—35% связанной окиси этилена оксиэтилполивиниловый спирт имеет вид каучукоподобного полимера. Все производные полностью и легко растворимы в воде.

Получение  $\beta$ -оксиэтилполивинилового спирта описано также Шампетье и др.\* Реакция осуществлялась при действии окиси этилена на поливиниловый спирт в щелочной среде с последующим разбавлением реакционной смеси водой, нейтрализацией щелочи йодистоводородной кислотой и выделением оксиэтилполивинилового спирта из реакционного раствора осаждением при добавке ацетона. В зависимости от условий реакции была достигнута степень замещения гидроксильных групп поливинилового спирта до 80%.

Было установлено, что течение реакции зависит от реакционной способности гидроксильных групп, определяемой наличием в полимере внутри- или межмолекулярных водородных связей. Авторы исключают возможность образования промежуточного молекулярного соединения поливинилового спирта с NaOH.

Тозилирование поливинилового спирта и его оксиэтилирование изучалось и в других работах.\*\*

Тозилирование проводилось при действии *n*-толуолсульфохлорида на поливиниловый спирт в среде пиридина. Тозилловые эфиры со степенью замещения 30—35% и 40—45% от теории образуются в первом случае при температуре 56° за 1 час, и во втором — при 20° за 10 дней. Было установлено, что одновременно протекают две побочные реакции, приводящие к замещению на хлор (в количестве 15%) и к отщеплению тозилльных групп с образованием кислородных мостиков. При нагревании тозилловых эфиров поливинилового спирта с раствором аммиака в водно-ацетоновой или водно-спиртовой среде происходит отщепление тозилльных групп без амминования. Пиридин образует с тозилловыми эфирами четвертичные аммониевые основания. При взаимодействии тозилловых эфиров с KJ и CaJ<sub>2</sub>

\* Shampetier, Lagache, Comp. Rend., 241, 1135 (1955).

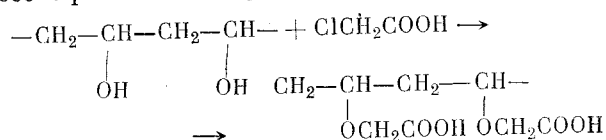
\*\* Lagache, Ann. Chimie, 1, jan.—fevr., 5 (1956).

ацетоне или с йод- и бромгидратами пиридина происходит частичный обмен тозилных групп на галоид.

В большей степени наблюдается отщепление тозилных групп с образованием внутримолекулярных кислородных мостиков. При изучении реакции поливинилового спирта с окисью этилена в воднощелочной среде на каждую OH-группу присоединяется 1 мол. окиси этилена. Полиэфирных боковых цепей, очевидно (по мнению автора), не образуется. На основании сравнения тозилрования поливинилового спирта с соответствующей реакцией с целлюлозой автор приходит к выводу (в согласии с выводами из предыдущей работы), что для реакций с OH-группами основную роль играет не первичный или вторичный характер OH-групп, а степень их участия в водородной связи (внутри- или межмолекулярной).

Ксантогенат Na поливинилового спирта был получен\* путем обработки твердого зернистого поливинилового спирта водным или спиртовым раствором (5—15%) NaOH и последующего ксантогенирования с CS<sub>2</sub>. Количество связанного CS<sub>2</sub> в конечном продукте составляет 20—25% по отношению к поливиниловому спирту. Это количество близко соответствует таковому в ксантогенате целлюлозы. Раствор, аналогичный по внешним свойствам вискозе, был получен при добавлении NaOH и CS<sub>2</sub> к водному раствору поливинилового спирта. Количество связанного CS<sub>2</sub> при этом было почти такое же, что и при ксантогенировании зернистого поливинилового спирта.

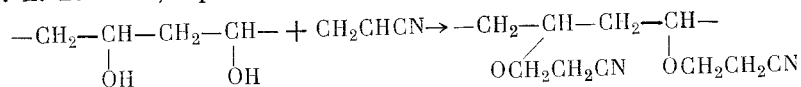
Поливинилспиртогликолевая кислота (карбоксилкилированный поливиниловый спирт) получается\*\* обработкой поливинилового спирта с монохлоруксусной кислотой или ее натриевой солью. Процесс протекает по реакции



Получаемая степень замещения составляет 22—27%.

При реагировании водного раствора поливинилового спирта с тиогликолевой кислотой в присутствии HCl\*\*\* получается соответствующее производное. Продукты со степенью замещения меньше 3 мол.% растворимы в воде, но становятся нерастворимыми при нагревании на воздухе (вероятно, вследствие образования поперечной связи —S—S—S—).

Цианоэтиловый эфир получается при взаимодействии поливинилового спирта с акрилонитрилом. Реакция протекает в щелочной среде (Амер. п. 2341553; Брит. п. 575626) по реакции



Например [Яп. п. 6942 (1951)], поливиниловый спирт (со степенью полимеризации ~1000) погружается в водный раствор NaOH до абсорбирования 10% NaOH, затем высушивается при низкой температуре. 6 г высушенного щелочного производного поливинилового спирта смешивается

\* Joshioka, Nagano, Chem. High Polymers (Japan), 9, 22 (1952).

\*\* Hida, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 55, 275 (1952).

\*\*\* Kuroyanagi, Sakurada, Chem. High Polymers (Japan), 7, 255 (1950).

вается с 100 мл бензола и нагревается в закрытом сосуде при температуре  $60^\circ$  в течение 3 час., затем добавляется 7.2 г акрилонитрила, и нагревание продолжается 3 часа. Полученный продукт промывается метанолом. Полученный эфир содержит 2.20% азота (8% эфира). При применении в указанных условиях 36 ч. акрилонитрила продукт содержит 8% азота (36% эфира). В зависимости от степени замещения  $\beta$ -цианоэтиловые эфиры поливинилового спирта могут быть водонерастворимыми (растворимыми в водном растворе NaOH), водорастворимыми и ацетонорастворимыми.\*

$\beta$ -цианоэтиловый эфир поливинилового спирта является довольно прочным соединением. Так, кислый его гидролиз не идет даже в довольно жестких условиях, например при нагревании с избытком HBr при температуре  $60^\circ$  в течение 47 час.\*\*

При обработке водным раствором NaOH (0.05—0.2 н.) в среде  $\beta$ -метоксиэтанола при температуре  $25$ — $60^\circ$  идет главным образом не гидролиз CN-группы, а отщепление акрилонитрила. Децианэтирование является реакцией первого порядка, и константа скорости не зависит от концентрации полимера и прямо пропорциональна концентрации едкого натра. Ход процесса контролировался авторами путем определения содержания азота (по Дюма) и прямого титрования карбоксильных групп (в смеси пиридин—вода— $\beta$ -метоксиэтиловый спирт). В частично децианэтированном продукте определялось также содержание гидроксильных групп — путем его ацетилирования.

Поливинил 2-цианоэтиловый эфир получается также\*\*\* в бензольном или водном растворе при реакции  $\text{CH}_2=\text{CHCN}$  с поливиниловым спиртом в присутствии NaOH или NaCN в качестве катализатора. В том случае, когда применялся NaOH, полученные продукты содержат некоторое количество групп  $\text{CO}_2\text{H}$  или  $\text{CONH}_2$ ; с NaCN никаких побочных реакций не происходит. Продукты, содержащие азот в количестве около 10%, легко растворяются в метиловом спирте и ацетоне.

Омыление этоксинитрильных групп в карбоксиэтиленовые в водно-щелочной среде наблюдалось также Тростянской и Тевлиной.\*\*\*\* Полученный полимер осаждался из реакционной среды избытком серной кислоты. Была достигнута степень замещения полимера 47—49%.

Карбоксиметилированный и карбоксиэтилированный поливиниловый спирт растворимы в воде, но переходят в нерастворимое состояние при нагревании ( $120$ — $125^\circ$ ) вследствие сшивки макромолекул, вызываемой реакциями дегидратации с образованием простых и сложных эфирных связей между цепями.

Поливиниловый спирт реагирует также с алкил- или фенилизоцианатами, образуя поливинилкарбаматы (Амер. п. 2466404, 2532011).

Виниловые эфиры поливинилового спирта были синтезированы Ушаковым и Кирилловой.\*\*\*\*\* Эфиры были получены при воздействии ацетилена на раствор поливинилового спирта под давлением (11—18 ат). Применялся поливиниловый спирт кислотного гидролиза,\*\*\*\*\* содержащий 0.62 вес.% ацетатных групп с молекулярным весом 14611 (определенным вискозиметрически при  $K_m = 2 \times 10^{-4}$ ). Реакция вини-

\* McGregor, J. Soc. Dyers Colourists, 67, 66 (1951).

\*\* Wright и др., J. Am. Chem. Soc., 75, 98 (1953).

\*\*\* Tsuruta, Kuroki и др., Chem. High Polymers (Japan), 7, 129 (1950).

\*\*\*\* Е. Тростянская, А. Тевлина, Химическая наука и промышлен., 11, 5 (1957).

\*\*\*\*\* С. Ушаков, С. Кириллова, ЖПХ, 22, 1094 (1949).

\*\*\*\*\* С. Ушаков и др., ЖПХ, 12, 862 (1939); 18, 19 (1941).

рования проводилась во вращающемся автоклаве из кислотоупор- стали емкостью 1 л в водно-щелочном растворе, при соотношении поливинилового спирта (загрузка поливинилового спирта 20 г) к воде 8.5 и к КОН 1 : 0.8. Поливиниловый спирт растворялся в воде при температуре 60—65°, затем при размешивании добавлялось необходимое количество 35%-го водного раствора КОН. Едкое кали являлось в этой реакции катализатором. В качестве дополнительных катализаторов применялись аммиак, окись цинка, триэтиламин и хинальдин. По окончании реакции и охлаждении автоклава до комнатной температуры избыток ацетона выпускался из автоклава. Реакционная смесь была жидкой или держала выпавший осадок, имевший вид (в зависимости от условий опыта) хлопья или желеобразной мягкой массы. Из раствора продукт реакции извлекался ацетоном и промывался ацетано-метаноловой смесью (3 : 2). При наличии осадка последний растворялся в водном (80%-м) этаноле и обрабатывался таким же образом. Высушенный (при температуре 40—50°) продукт подвергался анализу на содержание винильных групп бромометрическим методом и оксимным методом Броша и Камбье. Возможность применения оксимного метода основана (в данном случае) на известной реакции гидролиза алкилвиниловых эфиров, расщепляющихся под влиянием разбавленных минеральных кислот на уксусный альдегид и соответствующий спирт.

Суммарное содержание двойных связей определялось бромометрическим методом: для нерастворимых продуктов с реактивом Кауфмана, для водорастворимых продуктов с водной бромид-броматной смесью (для получения 0.1 н. раствора брома растворялось в 1 л воды 2.7837 г  $\text{KBrO}_3$  и 10.0 г  $\text{KBr}$ ).

Продолжительность бромирования была установлена экспериментально, а именно: при действии реактивом Кауфмана она равнялась 1 часу при комнатной температуре; при применении водной бромид-броматной смеси — 15 мин.

Полученные результаты пересчитывались на йодные числа. Гидроксильные группы определялись по Верлею в смеси пиридина и уксусного ангидрида.

Влияние температуры изучалось от 60 до 130° при продолжительности винилирования 15 час. и первоначальном давлении ацетилена 11.5—12.5 ат (табл. 121). Реакция проводилась в водно-щелочной среде. В качестве дополнительных катализаторов применялись аммиачная вода и окись цинка.

При температуре от 60 до 90° ацетилен с измеримой скоростью в реакцию не вступал. При 100° реакция шла чрезвычайно медленно. При 115—117° получались виниловые эфиры с замещением около 5 мол.%. При 128—130° происходила частичная дегидратация и получался нерастворимый продукт.

Таким образом, оптимальной температурой для процесса винилирования поливинилового спирта (полученного кислотным гидролизом винилацетата) можно считать температуру в интервале 100—115°.

Влияние продолжительности реакции изучалось при 100 и 115—117°.

При 100° продолжительность опытов варьировалась от 15 до 60 час. Были получены растворимые в воде и 80%-м этаноле порошки светло-желтого цвета. Процент замещения на винильные группы составлял от 1.60 до 5.83 мол.%.<sup>0/0</sup>.

При температуре 115—117° продолжительность процесса менялась от 11 до 30 час. Одновременно изменялась растворимость полученного про-



Таблица 12

## Винилирование поливинилового спирта

| Катализаторы   |  | Средняя температура опыта, °C | Продолжительность опыта, час. | Расход ацетилена, г | Выход продукта, % | Характеристика продукта после очистки и сушки (окраска порошка) |
|----------------|--|-------------------------------|-------------------------------|---------------------|-------------------|---|
| окись цинка, г | аммиачная вода—20% NH <sub>3</sub> , мл        |                               |                               |                     |                   |   |
| 0.2            | 10.0   | 100                           | 15                            | 0.75                | —                 | Светло-желтый   |
|                |  | 100                           | 25                            | 2.32                | 70.0              |   |
|                |  | 100                           | 60                            | 3.59                | 71.0              |   |
|                |  | 115                           | 10                            | 3.01                | 70.5              | Желтый  |
|                |  | 115                           | 15                            | 3.48                | 66.6              |   |
|                |  | 115                           | 20                            | 5.80                | 60.5              |   |
| 0.2            | —  | 115                           | 30                            | 8.90                | 51.0              | Коричневый  |
|                |  | 115                           | 10                            | 2.66                | 54.0              |   |
| —              | 10.0   | 115                           | 20                            | 6.61                | 47.5              | Темно-коричневый  |
|                |  | 115                           | 10                            | 2.44                | 65.0              |   |
| 0.2            | Триэтиламин, 0.4 г<br>Хинальдин, 0.4 г<br>10.0 | 115                           | 20                            | 5.22                | 55.0              | Светло-желтый<br>Коричневый                                     |
|                |  | 115                           | 15                            | 2.90                | 60.0              |   |
|                |  | 115                           | 15                            | 2.90                | 61.0              | Светло-коричневый   |
|                |  | 130                           | 15                            | 4.99                | 45.0              |   |

дукта, который постепенно переходил через водорастворимое и спирторастворимое (80%-й этанол) к нерастворимому состоянию. При винилировании свыше 20 час. после выделения продукта из водного щелочного раствора в осадок процентное содержание винильных групп не увеличилось и в основном шел процесс дегидратации поливинилового спирта.

При сопоставлении расхода ацетилена с процентом замещения на винильные группы видно, что расход превышает теоретически необходимое количество ацетилена.

Было установлено, что при получении продуктов винилирования в водных щелочных растворах идет реакция образования смол из ацетилена. Этим могут быть объяснены значительный перерасход ацетилена и загрязнение полученных продуктов смолами.

Для изучения влияния изменения начального давления ацетилена были поставлены опыты с повышением начального давления до 18 ат с изменением продолжительности винилирования от 10 до 20 час.

Продукт реакции в этом случае аналогичен по свойствам полученному при начальном давлении ацетилена 11.5—12.5 ат, если не считать незначительного повышения процентного содержания винильных групп.

На основании экспериментальных данных установлено, что наилучшие результаты при продолжительности винилирования 20 час. получают с применением комбинации дополнительных катализаторов — аммиака и окиси цинка. Были получены светлые порошкообразные продукты, растворимые в воде и 80%-м этаноле.

Без добавления аммиака как с окисью, так и без окиси цинка, по-видимому, быстрее протекает процесс дегидратации и получают нерастворимые темноокрашенные продукты. Выход продукта реакции при этом уменьшается.

При исключении окиси цинка получены порошки более темной окраски.

Таблица 122

## Состав продуктов винилирования поливинилового спирта

| Содержание групп<br>—O—CH=CH <sub>2</sub> ,<br>мол. % | Йодные числа |           | Растворимость * |                 |                            |
|---|--------------|-----------|-----------------|-----------------|----------------------------|
|   | найдено      | вычислено | в воде          | в 80%-м этаноле | в ледяной уксусной кислоте |
| контрольный поливиниловый спирт                       | 0            | —         | р               | н               | р                          |
| 1.6   | 8.3          | 8.3       | р               | н               | р                          |
| 5.8   | 32.3         | 32.5      | р               | р               | сн                         |
| 5.6   | 51.5         | 32.1      | нр              | нр              | н                          |
| 4.6   | 28.9         | 26.4      | р               | р               | сн                         |
| 5.3   | 36.8         | 31.4      | р               | р               | сн                         |
| 6.2   | 45.8         | 35.4      | р               | р               | сн                         |
| 4.3   | 27.7         | 23.0      | р               | р               | н                          |
| 4.6   | 41.0         | 24.9      | нр              | нр              | н                          |
| 4.6   | 24.9         | 24.9      | р               | р               | сн                         |
| 5.2   | 44.2         | 29.3      | р               | р               | сн                         |
| 4.4   | 31.7         | 24.9      | нр              | нр              | н                          |
| 4.6   | 33.0         | 26.3      | нр              | нр              | н                          |
| 6.2   | 41.4         | 35.8      | нр              | нр              | н                          |

\* Примечание. р — растворим, нр — нерастворим, н — набухает, сн — сильно набухает.

Попытка замены аммиака соединениями, содержащими трехвалентный атом азота (триэтиламин, хинальдин), не дала положительных результатов; при этом также быстрее протекает процесс дегидратации, и уже через 15 час. получается нерастворимый продукт.

Таким образом, в водной щелочной среде удалось получить виниловый эфир поливинилового спирта с замещением не более 6 мол. %. Повторное винилирование винилового эфира поливинилового спирта не дало положительных результатов. При этом был получен нерастворимый в воде и 80%-м этаноле продукт с незначительным увеличением процента замещения на винильные группы (с 6 до 7 мол. %).

Экспериментально найденные йодные числа для поливинилового спирта, винилированного при температуре 100—117°, достаточно близко совпадают с вычисленными. При увеличении длительности реакции винилирования и повышении температуры наблюдаются значительные расхождения между рассчитанными и экспериментально найденными йодными числами винилированных продуктов (табл. 122).

Это обстоятельство можно объяснить образованием двойных связей в цепи поливинилового спирта в результате развивающихся в этих условиях процессов дегидратации.

Полученный виниловый эфир поливинилового спирта подвергался гидролизу в присутствии серной кислоты, при отгонке образующегося альдегида с избытком воды.

После гидролиза продукт осаждался ацетоном, отмывался до нейтральной реакции от следов кислоты и анализировался.

Винильных групп в гидролизованном продукте (по оксимному методу) обнаружено не было.

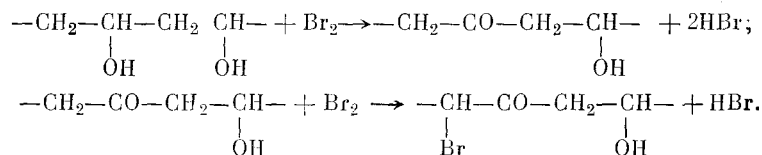
По растворимости продукт ведет себя аналогично поливинилового спирту, т. е. растворяется в воде и не растворяется, а только набухает в 80%-м этаноле, тогда как виниловый эфир в 80%-м этаноле растворяется полностью.

### Прочие реакции с поливиниловым спиртом

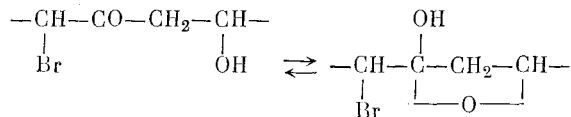
Под действием  $HJ$  поливиниловый спирт может быть восстановлен до углеводорода.

Бром реагирует с поливиниловым спиртом в водном растворе, образуя желтый хлопьевидный осадок, содержащий 54.2% брома, который при кипячении с водой превращается в черную нерастворимую массу. При дальнейшем исследовании\*\* было установлено, что эта реакция является реакцией как окисления, так и бромирования. Бромирование проводилось таким образом, чтобы было можно определить общий расход брома, ионизированный бром и связанный органический бром. Поливиниловый спирт растворялся в горячей воде, затем раствор охлаждался и помещался в мерную литровую колбу, куда добавлялась охлажденная на льду навеска брома. Объем раствора доводился до 1 л, раствор взбалтывался и оставлялся стоять в течение 3 дней. На дне оседал желтый хлопьевидный осадок. Отбиралось 10 мл жидкости над осадком и титровалось гипосульфитом. Другие 10 мл титровались на полное содержание брома растворами азотнокислого серебра и тиоцианата аммония. Количество ионного брома вычислялось по разности. Желтый осадок отфильтровывался, промывался очень малым количеством спирта, после сушки производилось взвешивание и затем анализ на бром.

На каждую группу  $C_4$  полимера расходуется по четыре атома брома. Три из них ионизируются, а один входит в состав полимера. Соответствующие реакции могут быть представлены следующим образом:



Таким образом, по этой схеме гидроксильные группы окисляются через одну, что не является логичным. Автор допускает, что в этой стадии продукт становится нерастворимым и дальнейшее окисление и бромирование прекращается. Бромированный продукт растворялся в диоксане и снова бромировался. Однако дальнейшего присоединения брома не наблюдалось. Предполагается возможным, что реакция прекращается в той стадии, когда один гидроксил окисляется и на каждые  $C_4$  вводится по одному атому брома с образованием циклического гемацетала:



Физические свойства бромированного продукта указывают на отсутствие шитой пространственной структуры. Присутствие одной гидроксильной группы на каждые  $C_4$  было доказано путем ацетилирования бромированного полимера. Как известно, образование неустойчивого четырехчленного кольца маловероятно, но авторы считают, что нахождение брома в  $\alpha$ -положении, активируя карбонильную кетонную группу для

\* Herrman, Haehnel, Ber., 60, 1658 (1927).

\*\* Marvel, Depoon, J. Am. Chem. Soc., 60, 1045 (1938).

образования ацетала,\* компенсирует препятствия, мешающие образованию устойчивого четырехчленного кольца. Содержащийся в поливиниловом спирте бром может быть замещен путем обработки диоксанового раствора продукта бромирования при длительном взбалтывании с суспензией серебряной соли *n*-нитробензойной кислоты в диоксане. Содержание азота в получаемом при этом продукте показывает, что число введенных сложноэфирных групп приблизительно равно числу удаленных атомов брома. Анализ на азот показывает, что 88% брома замещено группой  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2$ .

Штарк, изучая хлорирование поливинилового спирта тионилхлоридом и другими реагентами при 20°, получил нерастворимый продукт с содержанием 10% хлора. При 40° получался черный продукт с содержанием 13% хлора. Этот продукт отщепляет хлор при обработке разведенной щелочью на холоду, тогда как продукт, полученный на холоду, частично омыляется только при длительном кипячении.\*\*

Герман и Генель сообщают о том, что хлор вступает в реакцию с водным раствором поливинилового спирта. При проведении этой реакции в растворе уксусной кислоты те же авторы получали (Амер. п. 2325513) хлорированные поливиниловые спирты, содержащие 11—28% хлора, причем некоторые из них были растворимы в органических растворителях. Поливиниловый спирт в суспензии реагирует с безводным HCl, образуя продукт, содержащий 7.1% хлора (Амер. п. 2484502). Марвел и Денун нашли, что при этой реакции получается нерастворимое в воде соединение, аналогичное, по их мнению, бромопроизводным поливинилового спирта. Хлорирование осуществлялось ими при пропускании в течение 48 час. газообразного хлора через водный раствор (3.52 г в 350 мл воды) поливинилового спирта. Получался бурный каучукообразный осадок и взвешенный над ним белый хлопьевидный осадок. Белый осадок был слит вместе с маточным раствором. Бурый осадок остался на дне. При сушке бурый осадок почернел и дальнейшему исследованию не подвергался. Белый осадок после отфильтрования, промывки и сушки весил 0.25 г и содержал 31.74% хлора (для  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}$  — 29.46%).

С йодом поливиниловый спирт дает фиолетово-голубое окрашивание, сходное с таким, которое дает крахмал.\*\*\* Окраска хорошо наблюдается при высококонцентрированном растворе поливинилового спирта. Для осуществления этой реакции в низкоконцентрированных растворах необходимо прибавлять к водному раствору поливинилового спирта раствор йода в KI (Герм. п. 731091). Реакция заметна при концентрации поливинилового спирта 1 : 1000.

Получаемый первоначально коричневый раствор окрашивается в течение дня в зеленый цвет, который затем переходит в зелено-голубой и глубокий фиолетово-голубой. Такое окрашивание наблюдается и при применении разведенного водой спиртового раствора йода (Герм. п. 736296). Однако в этом случае зеленое и затем фиолетово-голубое окрашивание, указывающее на образование комплексного соединения, наступает медленнее. Предпочтительнее использовать воздействие на поливиниловый спирт йода *in statu nascendi*, например, применяя йодид и йодад калия в молярном отношении 5 : 1 в водном растворе и смешивая этот

\* Jackson, Adams, J. Am. Chem. Soc., 37, 2522 (1915).

\*\* Starck, Diss., Freiburg, 21 (1928).

\*\*\* Staudinger и др., Ber., 60, 1782 (1927); Herrman, Haehnel, Ber., 60, 1658 (1927); F. Kainer. Polyvinilalkohole. Stuttgart, стр. 50 (1949).

раствор с раствором поливинилового спирта, к которому предварительно прибавлено эквивалентное количество соляной кислоты.

Природа окрашенного йод-поливинилспиртового комплекса окончательно не выяснена. Позднее было установлено,\* что голубой цвет дает только полностью деацетилованный поливиниловый спирт. Поливиниловый спирт, содержащий 10% и больше звеньев винилацетата, дает (так же как и водно-спиртовые растворы поливинилацетата) малиновое окрашивание. Наиболее интенсивная малиновая окраска получается с поливиниловым спиртом, содержащим около 20 мол.% винилацетата. При очень высокой степени разбавления йода наблюдается коричнево-желтое окрашивание, которое может быть обнаружено простым глазом при концентрации йода  $3 \times 10^{-6}$  н. в растворе йодистого калия концентрации 0.002 г/л и при концентрации йода  $10^{-5}$  н. в растворе йодистого калия концентрации 0.0004 г/л.

Поливиниловый спирт, содержащий 20 мол.% винилацетата, легко образует в холодной воде 1%-й раствор, стабильный при хранении. В связи с указанным поливиниловый спирт является ценным индикатором для йодометрического титрования. Точность действия индикатора иллюстрируется (ibid.) следующими данными: 5 мл приблизительно 0.01 н. раствора йода титровалось приблизительно 0.01 н. раствором гипосульфита натрия в присутствии 0.5 мл 1%-го раствора поливинилового спирта до исчезновения коричнево-желтого цвета. Параллельные определения дали показания: 4.08, 4.09, 4.10, 4.09, 4.10 и 4.08 мл. Нейтральная точка наблюдается весьма отчетливо (0.02 мл).

При воздействии на поливиниловый спирт йода в водной среде в присутствии карбоната калия образуется йодоформ (Герман и Генель).

Действие на поливиниловый спирт окислителей. Поливиниловый спирт практически не поддается воздействию жидкого кислорода при температуре до  $-70^\circ$ .\*\* Перманганат калия также не оказывает на поливиниловый спирт заметного действия. С 30%-й перекисью водорода поливиниловый спирт окисляется до уксусной кислоты и  $\text{CO}_2$ .\*\*\* Воздействие на поливиниловый спирт азотной кислоты, периодной кислоты и других окислителей рассмотрено выше.

Уретаны поливинилового спирта могут быть получены при взаимодействии поливинилового спирта или поливинилацетата с изоцианатами.

Фенилуретан поливинилового спирта\*\*\*\* (масло) получался кипячением фенилизотиоцианата и поливинилацетата, взятых в молярном отношении от 4 : 10 до 13 : 10. Реакция производится в ксилоле или пиридине в течение 1—4 час. Полученный фенилуретан поливинилового спирта выделяется фильтрованием в случае применения ксилола или выливанием в воду в случае применения пиридина. Выделенный порошок фенилуретана промывается и высушивается. Степень превращения в фенилуретан, вычисленная по содержанию азота, не превышает 65%. Содержание азота определялось после экстрагирования продукта реакцией эфиром. При экстракции эфиром извлекается от 9 до 7% дифенилмочевины.

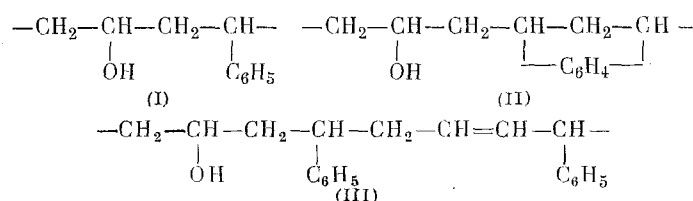
\* Miller, Bracken, Chem. Soc., 7—8, 1933 (1951).

\*\* Peierls, Mod. Plast., 18, 53 (1941).

\*\*\* Staudinger, Warth, J. Prakt. Chem., 155, 261 (1940).

\*\*\*\* Masio и др., J. Chem. Soc., Japan, Ind. Chem. Sect., 57, 365 (1954).

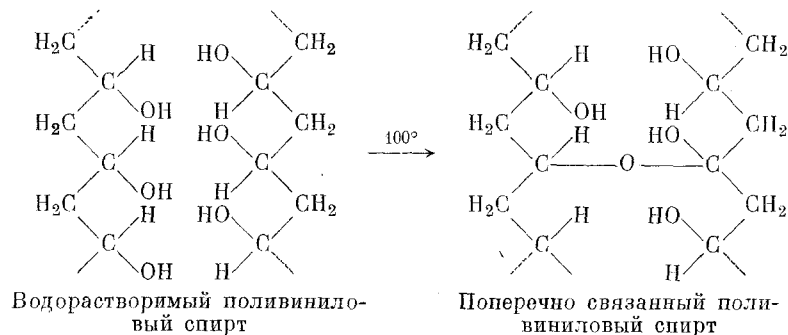
Диэтиламиногидроксипропильные производные поливинилового спирта получают\* при взаимодействии с эпокси-1,2-диэтиламин-3-пропаном (учаемым при реакции эпихлоргидрида с диэтиламином). Аминированный поливиниловый спирт содержит 6.4% N (0.5 на виниль-звено). При содержании N выше 1.5% полимер не растворяется в воде и этаноламіне, но сильно в них набухает. Максимальная степень набухания достигается при проведении реакции при 100° в течение 4 час. Предварительном набухании в растворе соды (200 г/л). При взаимодействии бензола (1.5 мол.) с поливиниловым спиртом (5 мол.) в присутствии  $H_3PO_4$  (0.1—0.75 мол.) или  $AlCl_3$  (0.25—1 мол.) в качестве катализатора при температуре 80—90° Лосевым и Смирновой получен продукт реакции красно-коричневого цвета.\*\* После окисления хроматом калия выделены фталевый ангидрид и бензойная кислота, что указывает на включение в состав цепи полимера фенильных групп, количество которых в зависимости от условий реакции достигает 10—15 мол. %. В присутствии  $AlCl_3$  из продуктов реакции выделен дифенилпентан. Авторы предполагают наличие трех возможных структур у замещенных полимеров:



#### ПРИДАНИЕ НЕРАСТВОРИМОСТИ ПОЛИВИНИЛОВОМУ СПИРТУ

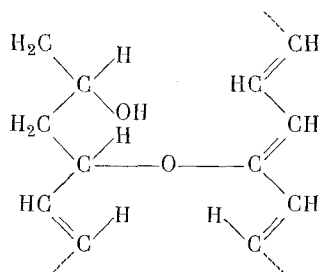
В некоторых случаях желательно придать изделиям из поливинилового спирта нерастворимость в воде, по возможности без ухудшения других ценных его свойств.

Термическая обработка поливинилового спирта. Как указывалось, нагревание поливинилового спирта до 160° и выше значительно повышает его водостойкость. При нагревании выше 250° поливиниловый спирт образует так называемые «полиэтины», нерастворимые темноокрашенные продукты, получающиеся при наличии ненасыщенной сопряженности в цепи (Герм. п. 737956; Амер. п. 2309768; Фр. п. 857715), сочетающейся с поперечными связями:



\* Merle, Comp. Rend., 246, 1425 (1958).

\*\* И. Лосев, О. Смирнова, ЖОХ, 28, 994 (1958).



Окрашенный полиэтилен

Пленка поливинилового спирта, нагретая при  $70^\circ$  с 33%-м водным раствором едкой щелочи, становится стойкой к воде до температуры  $50^\circ$ , но еще растворяется в кипящей воде (Брит. п. 580206; Амер. п. 241378).

Термическая обработка пленок поливинилового спирта, предварительно подвергнутых погружению в растворы с различным pH при  $70^\circ$  в течение часа, приводит к уменьшению растворимости пленки, причем растворимость уменьшается с увеличением продолжительности тепловой обработки.\*

Следы кислот или других конденсирующих агентов, например  $\text{H}_2\text{O}$ , молочной кислоты (снижающие pH до 4—5), а также  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  оказывают ускоряющее влияние на переход поливинилового спирта в нерастворимое и неплавкое состояние и дают возможность осуществить реакцию при более низкой температуре (Брит. п. 322157). Заметное влияние оказывают следы фосфорной кислоты. Пленки, отлитые из водного раствора поливинилового спирта, содержащего 5% фосфорной кислоты по расчету на вес поливинилового спирта, при нагревании до  $110^\circ$  окрашиваются в красноватый цвет и становятся не растворимыми в воде.

Поверхностная обработка осуществляется\*\* путем погружения изделия из поливинилового спирта в 60%-й раствор фосфорной кислоты, содержащий 1.1% фосфата хрома. Чем больше добавляется хрома, тем выше водостойкость изделия, но зато снижается упругость материала, и изделия приобретают жесткость и хрупкость, а обработанные таким образом пленки из поливинилового спирта теряют способность к склеиванию.

Кроме термической обработки, в результате которой происходит дегидратация поливинилового спирта и установление мостичных эфирных связей между цепями, рекомендуются в основном три метода обработки для придания нерастворимости поливинилового спирта.

Во-первых, частичное превращение поливинилового спирта в нерастворимое соединение, например поливинилформаль, путем обработки формальдегидом. Слишком сильная обработка вредит качеству продукта, но при надлежащих условиях водонерастворимости можно достигнуть при минимальных вредных последствиях (Герм. п. 526497, 5778; Амер. п. 2256853).

Во-вторых, можно получать нерастворимые комплексы поливинилового спирта с некоторыми неорганическими соединениями, включая бoric кислоту и буру, некоторые соединения хрома, например хроматы, дихроматы и медноаммиачные растворы. Эти комплексные продукты не являются определенными соединениями, но образуются путем

\* Nagai и др., Chem. High Polymers (Japan), 10, 211 (1953).

\*\* Vedunec, Rev. Prod. Chim., 23, 24 (1951).

случайно возникающих поперечных связей между линейными цепями полимеров.

В-третьих, получаются поперечно связанные производные, что достигается с помощью соответствующих органических связующих агентов, предложенных в большом выборе.

Применение неорганических соединений. Поливиниловый спирт весьма чувствителен к следам соединений бора, особенно борной кислоты, буры и перборатов (Брит. п. 382785; Амер. п. 2326559). Такие соединения сильно увеличивают вязкость поливинилового спирта при добавлении к растворам и в случае введения достаточного их количества приводят к образованию нерастворимого комплекса. При обработке водного раствора поливинилового спирта борной кислотой осаждается нерастворимый борнокислый комплекс. Этот комплекс, по-видимому, не представляет собой (Марвел и Денун) определенного продукта и образуется путем беспорядочного соединения линейных цепей поливинилового спирта поперечными связями вследствие комплексообразования. Для получения такого комплекса поливиниловый спирт растворяется в горячей воде (2 г в 100 мл), раствор фильтруется и выливается в раствор борной кислоты (2 г в 50 мл воды). При этом выделяется белое тестообразное вещество (которое после сушки весит 0.8 г). При добавлении к раствору борной кислоты едкого натра перед взаимодействием его с поливиниловым спиртом получается (при охлаждении) гель, содержащий натрий и бор. Взаимодействием натриевой соли борнокислого комплекса с хлористым кальцием была получена кальцевая соль. Однако анализ этих солей не дал возможности установить для них определенной формулы. Связывание поливинилового спирта с борной кислотой изучалось также методом равновесного диализа.\* Реакция осуществлялась с водным раствором поливинилового спирта. Было установлено, что в реакцию вступает только небольшая часть введенной борной кислоты. При этом образуется комплексное соединение (поливинилборат), в котором один гидроксил борной кислоты при образовании комплекса остается свободным.

Из данных о температурной зависимости константы равновесия рассчитаны значения  $\Delta H$  и  $\Delta S$ , свидетельствующие о преобладающей роли в этой реакции изменения энтропии. Значительное увеличение последней авторы объясняют тем, что при образовании эфирной связи между поливиниловым спиртом и молекулой борной кислоты выделяются две молекулы воды. При этом молекула поливинилового спирта скручивается. Из данных об изменении вязкости и светорассеяния растворов при возрастании относительном содержании борной кислоты следует, что скручивание молекулы поливинилового спирта происходит при связывании 15—20% его гидроксильных групп. Растворимость получаемых комплексных соединений поливинилового спирта с борной кислотой уменьшается с повышением температуры.

Вязкость, водорастворимость, механическая прочность и теплостойкость поливинилового спирта или его производных значительно повышаются также при обработке соединениями железа и хрома, например хроматами, бихроматами и хромовой кислотой (Брит. п. 476423).

Рекомендуются также соли (в порядке их убывающей эффективности): бихромат меди, бихромат натрия и нитрат хрома. Нитрат хрома менее эффективен, но представляет то преимущество, что отличается светлым цветом. Доза добавляемой соли хрома зависит от типа соли, метода при-

\* Sayto и др., Kolloid. Z., 144, 41 (1955).





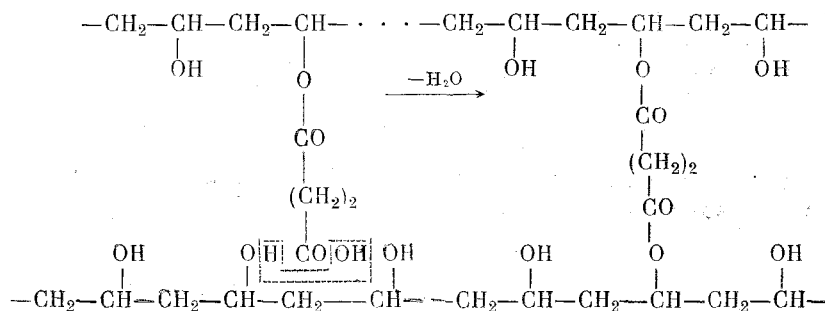
ряду с поливиниловым спиртом для такой обработки могут также применяться различные его водорастворимые производные (частично омыленный поливинилацетат, низкозамещенные ацетали и т. д.).

Следует иметь в виду, что хотя поливиниловый спирт приобретает нестворимость после обработки всеми вышеуказанными агентами, полученные продукты все же сохраняют в различной степени чувствительность к воде. При продолжительном погружении в воду такой поливиниловый спирт поглощает довольно значительное количество воды, становясь мягче и его механическая прочность снижается.

Вообще говоря, такая обработка с целью придания поливиниловому спирту нестворимости сопровождается до некоторой степени повышением его хрупкости. Однако устранение хрупкости и повышение гибкости может быть достигнуто добавлением подходящих пластификаторов.

Применение агентов, образующих поперечные связи. Сшивка поливинилового спирта может быть осуществлена путем различных реакций. Как указывалось выше, поливиниловый спирт легко образует полиэферы. С дикарбоновыми кислотами можно получать как растворимые, так и нестворимые эфиры. При введении в реакцию только одной карбоксильной группы получающийся кислый эфир сохраняет растворимость. Поливинилфталат может служить примером этого типа растворимых полиэфиров. Возможно, однако, что две карбоксильные группы кислоты вступают в реакцию с гидроксильными группами различных молекул, связывая две цепи поливинилового спирта с образованием поперечно связанного производного. Достаточно связать небольшой процент гидроксильных групп поливинилового спирта такой поперечной связью, чтобы поливинильный спирт потерял растворимость в воде. Как указывалось, Марвел\* получил совершенно нестворимый продукт путем обменной реакции между поливиниловым спиртом и диэтилоксалатом.

Подобная обменная реакция происходит также с диэтилфталатом, диэтилмалеатом, диэтилсукцинатом и др. Если нагревать производное поливинилового спирта с открытой цепью, в котором только небольшое число гидроксильных групп замещено группами янтарной кислоты, то образуется поперечная связь с отщеплением воды:

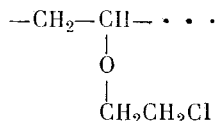


Имеется две возможности этерификации свободных карбоксильных групп гидроксильными группами других цепей: а) с получением вышеуказанного типа поперечной структуры или б) образования ангидрида между свободными карбоксильными группами различных молекул. Поперечные связи в том и другом случае получаются различного типа. В тех случаях, когда в этих поперечно связанных производных значительно преоб-

\* Marvel, J. Am. Chem. Soc., 60, 1045 (1938).

ладают свободные гидроксильные группы, получают продукты, не растворимые в воде и всех растворителях. При реакции переэтерификации между поливинилацетатом и диэтилфталатом\* был получен нерастворимый поперечно связанный смешанный эфир (поливинилацетатфталат). Поликарбоновые кислоты и, в частности, дикарбоновые кислоты, в которых карбоксильные группы отделены по меньшей мере двумя атомами углерода, были предложены в качестве агентов для образования поперечных связей в поливиниловом спирте (Амер. п. 2169250). При реакции таких кислот с поливиниловым спиртом образуются нерастворимые производные типа, тождественного с вышеприведенными продуктами обменной реакции. Однако этот метод имеет то преимущество, что возможно ввести кислоты в раствор поливинилового спирта до изготовления из него изделия и достигнуть нерастворимости материала только последующим нагреванием готового изделия. Себаценовая, янтарная, малеиновая, глутаровая, адипиновая, пимелиновая, винная, лимонная, аконитовая, трикарбаллиловая, дигликолевая, малоновая и субериновая кислоты из алифатических кислот и фталевая, терефталевая и 1,2-дигидронафталиндикарбоновые кислоты из ароматических кислот являются эффективными агентами для образования поперечных связей. Температура, требующаяся для получения нерастворимого продукта при помощи этих кислот, нормально превышает  $100^{\circ}$ , и реакция ведется при нагревании после высушивания композиций. Оптимальные добавки двухосновных кислот (щавелевой и малеиновой) были определены по отношению к поливиниловому спирту\*\* как 0.3 (и больше) к 1. Температура, при которой происходит образование трехмерной структуры, лежит в пределах  $150-190^{\circ}$ . Полученные из модифицированного таким образом поливинилового спирта пленки отличаются хорошей водостойкостью.

Из поликарбоновых кислот, которые можно применять для этой цели, весьма эффективными являются полиакриловая кислота и ее гомологи, особенно полиметакриловая кислота. Титановая кислота в определенных условиях является эффективным сшивающим агентом. Нерастворимые поперечно связанные производные образуются также при обработке поливинилового спирта некоторыми полигалогенированными соединениями, например 2,3-дихлор-2,3-дибром и 2,3-дйоддиоксаном, хлоридами вышеупомянутых дикарбоновых кислот, 1,3-дихлоргидрином, дихлорэфирами, например дихлордиметиловым и дихлордиэтиловым эфиром. С этими реагентами полиалкоголи связываются конденсацией с отщеплением HCl. Интересно отметить, что в то время как 1,3-дихлоргидрин реагирует с поливиниловым алкоголем с выделением HCl, монохлоргидрин реагирует с отщеплением воды. Реакция с этиленхлоргидрином идет с отщеплением воды с образованием хлорэфира:



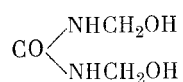
Следующий пример иллюстрирует этот метод придания нерастворимости поливиниловому спирту. Смесь 200 г 15%-го водного раствора поливинилового спирта и 3 г 2,3-дихлордиоксана, тщательно перемешанная

\* Garvey, Ind. Eng. Chem., 33, 1060 (1941).

\*\* Taniewsky, Przem. Chem., 2, № 6, 302 (1955).

вается при 40° до получения прозрачного раствора. Этот раствор высушивается на стекло для получения пленки, которая высушивается при 90° в течение 15—20 мин., после чего приобретает нерастворимость в воде и большинстве органических растворителей. Характеристика модифицированного поливинилового спирта, приготовленного по вышеуказанному методу, зависит от степени образования поперечных связей. Во всех случаях эту степень можно варьировать путем изменения количества вводимого в реакцию агента, образующего поперечные связи.

Водорастворимые термореактивные смолы и полупродукты для их получения, например диметилолмочевина, ее эфиры и метилолпроизводные меламина, применяемые в присутствии подходящего катализатора при нагревании, являются испытанными и эффективными агентами, придающими нерастворимость поливинилому спирту (Амер. п. 2197357; Брит. п. 568399). Например, диметилолмочевина



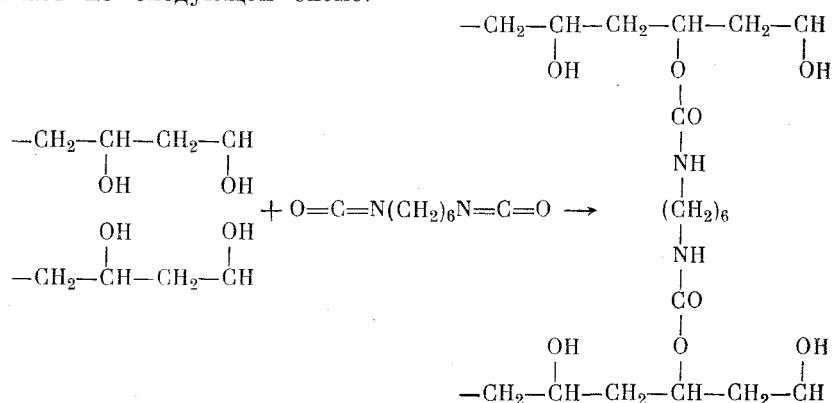
вводится в водный раствор поливинилового спирта в количестве 0.2—0.5 ч. на 1 ч. поливинилового спирта (по расчету на сухое вещество). Диметилолмочевину можно предварительно растворить и добавить к раствору поливинилового спирта или растворить вместе с поливиниловым спиртом. В последнем случае, если для ускорения растворения применяется нагревание, рекомендуется температуру не поднимать выше 75°, так как в противном случае может произойти гелеобразование. Пленки и покрытия, изготовленные из композиции диметилолмочевины с поливиниловым спиртом, сперва высушиваются и затем нагреваются до 45° для придания нерастворимости. Контакт с нагретой поверхностью, например обогреваемым паром цилиндром, сокращает время отверждения. При этих условиях достаточно 30—60 сек., тогда как нагревание на воздухе требует более продолжительного времени.

В случаях невозможности применения температуры 140—150° реакцию с диметилолмочевинной можно вести при более низкой температуре, применяя катализатор, понижающий pH, например  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и диаммонийфосфат. Такие катализаторы вводятся в раствор в количестве 1.5—3 ч. на 1 ч. диметилолмочевины. Добавление кислот, например  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , для понижения pH растворов до 4.0—5.0 также ускоряет реакцию. Оптимальная пропорция вызывающего нерастворимость агента и катализатора зависит от желательных качеств изделия и условий обработки. Диметилолмочевина реагирует с поливиниловым спиртом с образованием поперечных связей, придающих нерастворимость в воде и практически во всех органических растворителях. Можно также применять водорастворимые мочевино-формальдегидные и меламина-формальдегидные смолы таким же образом, как и диметилолмочевину. Три-метилолмеламин как более реактивное соединение по сравнению с диметилолмочевинной применяется в меньшем количестве. При более высоком pH его действие более эффективно и при температуре ниже 100—110° (требуемой при использовании метилолмочевины). Для получения покрытия (по бумаге и др.) смесь поливинилового спирта и метилолмеламина и низкомолекулярных продуктов его конденсации наносится на пористую поверхность, предварительно покрытую кислым катализатором, состоящим из лимонной кислоты и сернокислого алюминия (Амер. п. 2691604).

Вместо диметилмочевины можно также применять смесь мочевины с формальдегидом (Герм. п. 542286).

Придание водостойкости поливинилового спирту может быть также осуществлено путем нагревания его с циклическими многоатомными спиртами. Например [Яп. п. 2864 (1954)], продукт, стабильный к воздействию воды при 100°, не растворимый в ледяной уксусной кислоте, пиридине и толуоле, получается при нагревании при 60° 5%-го водного раствора поливинилового спирта с 3%  $H_2SO_4$ , 0.5% 1,2-циклогександиола и 0.5%  $KMnO_4$ .

Поливиниловый спирт с высокой водостойкостью получается при применении диизоцианатов или диизотиоцианатов в качестве агентов, образующих поперечные связи (Амер. п. 2277083 и 2284896). Реакция между гидроксильными группами поливинилового спирта и диизоцианата протекает по следующей схеме:



Изоцианаты реагируют с целым рядом соединений, содержащих активный водород. Такие соединения по их реакционной способности в отношении изоцианатов можно расположить в следующий ряд: алифатические амины > аммиак > ароматические амины > вода и соединения с первичным гидроксильной группой > соединения с вторичным гидроксильной группой > соединения с третичным гидроксильной группой > активный метилен > фенолы > карбоновые кислоты > амиды.

Ароматические изоцианаты в этих реакциях более активны, чем алифатические. Наиболее распространенными диизоцианатами, применяемыми для реакций сшивки линейных полимеров, являются толуилендиизоцианат, дифенилметандиизоцианат и гексаметилендиизоцианат.

Следует иметь в виду, что для избежания разложения диизоцианатов в сфере реакции должна отсутствовать вода или другие растворители, содержащие гидроксильные группы. Этот факт строго ограничивает возможность применения реакции. Так как вода является обычным растворителем при обработке поливинилового спирта, то возможность образования поперечных связей при получении изделия, например пленки, практически отпадает. Реакция может проводиться лишь на стадии последующей обработки.

Например, пленка поливинилового спирта (с 2—4% остаточных ацетатных групп) толщиной 0.05 мм высушивается при 100° в течение непродолжительного времени и затем покрывается 20%-м раствором гексаметилендиизоцианата в сухом диоксане, после чего нагревается до 100° в течение 1.5 час. Получаемая пленка бесцветна, тверже необработанной

нки и не растворима в воде. Такого же эффекта можно достигнуть, помещая пленки в течение 1 часа раствором диизоцианата, нагретого до

Поверхностная обработка поливинилового спирта (в виде волокна) тетраметилендиизоцианатом приводит к существенному повышению водостойкости. Усадка в кипящей воде падает по мере увеличения связанного поливиниловым спиртом тетраметилендиизоцианата, теплостойкость возрастает.\* Меркаптокарбоновая кислота также может быть использована для придания нерастворимости поливинилому спирту (Брит. п. 588504). При реакции с поливиниловым спиртом образуется эфир меркаптокарбоновой кислоты. Эфиризация протекает в присутствии кислого катализатора при температуре 90—110°. Нерастворимость достигается при последующем окислении эфиризованного продукта. Для получения нерастворимого (после окисления) продукта вводится 5—30% меркаптокарбоновой кислоты: например, 5 г поливинилового спирта, не содержащего ацетатных групп, 1 г меркаптоуксусной кислоты и 25 г соляной кислоты (0.33 н.), играющей роль растворителя и катализатора, нагреваются в течение 30 мин. при 90°. Полученный однородный раствор выливается на стекло, и полученная пленка подвергается окислению на воздухе в течение 16 час. при обычной температуре. После такой обработки пленка теряет растворимость в горячей воде. Для повышения водостойкости к раствору могут быть добавлены соли железа, линолеат кобальта и другие вещества, играющие роль «переносчиков» кислорода.

Обработка поливинилового спирта диальдегидами. Мостики между цепями поливинилового спирта могут быть образованы путем его реакции с диальдегидами (реакции с альдегидами — ацеталирование поливинилового спирта — подробно рассматриваются в главе IV). При этом одна альдегидная группа реагирует с двумя гидроксильными группами, входящими в состав одной цепи поливинилового спирта, а другая альдегидная группа связывается с соседней цепной молекулой поливинилового спирта. В указанных целях были исследованы глиоксаль, малоновый диальдегид, тетраметоксипропан, ацетальсульфид и др.\*\* Такие сшитые поливиниловые спирты отличаются нерастворимостью. Устойчивость их в отношении горячей воды зависит от числа сшивок. В случае применения ацетальсульфидов устойчивость в отношении горячей воды не зависит от содержания серы. Осуществляется также двухступенчатая сшивка поливинилового спирта.\*\*\* В первой стадии осуществляется ацеталирование поливинилового спирта хлорацетальдегидом  $\text{ClCH}_2\text{CHO}$ . Атомы хлора, введенные при этом в боковые ответвления цепи поливинилового спирта, обладают большей подвижностью и входят в реакцию с аммиаком, этилендиамином и другими аминами. При этом образуются содержащие азот мостики между молекулами и поливиниловый спирт теряет свойство растворимости. Подробное эти реакции рассматриваются применительно к технике получения волокна из поливинилового спирта в главе VII.

Образование поперечных связей при облучении. Действие различных излучений на полимеры было охарактеризовано выше. Одним из результатов облучения является образование по-

\* J. Soc. Text. & Cell. Ind., 11, № 6, 333 (1955).

\*\* Sakurada и др., Ann. Rep. Japan. Inst. Chem. Fibers, 10, 11, 55 (1954).

\*\*\* Sakurada и др., Kobunshi-Tembo, 6, 59 (1952).

перечных связей путем рекомбинации свободных радикалов, ведущее к значительному изменению свойств полимера. Облученный поливиниловый спирт обладает повышенной теплостойкостью и нерастворимостью. В последнее время в Японии разработан технический процесс облучения поливинилового спирта.\* Применяется облучение (свыше 400 млн рентген в течение 18 сек. с последующим нагреванием полимера в течение часа до 120°). При облучении поливиниловый спирт (в виде волокна «винилон») теряет растворимость даже в кипящей воде и выдерживает нагревание до 150°.

---

---

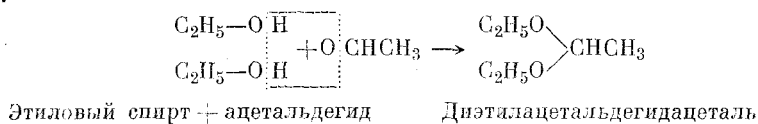
\* Chem. Eng. News, 34, 4277 (1956).

## Глава IV

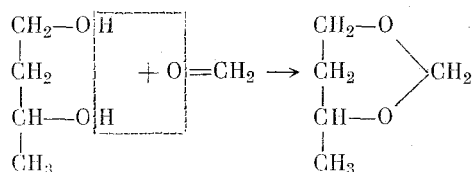
### АЦЕТАЛИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

#### ХАРАКТЕРИСТИКА РЕАКЦИЙ АЦЕТАЛИРОВАНИЯ

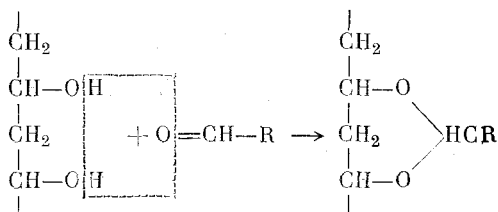
Поливинилацетали представляют собой продукт конденсации поливинилового спирта с карбонильными соединениями. В процессе такой конденсации карбонильная группа реагирует с двумя гидроксильными группами поливинилового спирта с выделением воды. Эта реакция аналогична процессу образования простых низкомолекулярных ацеталей, которые, как известно, образуются из одной молекулы альдегида или кетона и двух молекул одноатомных спиртов, например:



В многоатомных спиртах при соответствующем расположении гидроксильных групп возможно образование циклических ацеталей. Например, 1-3-бутиленгликоль при взаимодействии с формальдегидом образует бутиленгликольформаль:



Аналогичным образом получают ацетали и из поливинилового спирта:



Не исключена возможность взаимодействия карбонильного соединения с двумя гидроксилами, принадлежащими двум соседним молекулам по-



ливинилового спирта, с образованием пространственного полимера. Реакция протекает со всеми до сих пор исследованными альдегидами, а именно: предельными и непредельными алифатическими альдегидами, ароматическими, гидроароматическими и циклическими альдегидами, а также замещенными альдегидами (амино-, окси-, алкокси-, карбокси-, нитро-, галогенированными и др.).\* Реакция поливинилового спирта с кетонами протекает значительно труднее. Исключением является циклогексанон, а также его 2-метил- и 4-хлоропроизводные и 1-кето-тетрагидронафталин. Реакция этих соединений с поливиниловым спиртом протекает сравнительно гладко.

Свойства поливинилацеталей могут быть чрезвычайно разнообразными, так как изменение их определяется сочетанием ряда факторов. Прежде всего в зависимости от степени полимеризации исходного поливинилацетата (или другого полимера сложного винилового эфира) или поливинилового спирта может меняться в широких пределах степень полимеризации поливинилацетата (и, следовательно, его вязкость). Длина основной цепи полимера в процессе образования ацетала (даже если последнее происходило в жестких условиях) меняется весьма мало. Процесс ацеталирования протекает при постепенном замещении отдельных пар гидроксильных групп и длится значительное время, вследствие чего легко могут быть получены продукты с различной степенью замещения.

Возможно также получение смешанных ацеталей путем применения для последовательной реакции (или в смеси) двух или более альдегидов (Брит. п. 483222, 483223, 445565; Фр. п. 808586, 777251 и др.). Свойства обычных (не смешанных) поливинилацеталей зависят от следующих основных факторов: 1) молекулярного веса поливинилового спирта (или исходного поливинилацетата); 2) отношения гидроксильных и ацетильных групп в исходном (техническом) поливиниловом спирте; 3) степени ацеталирования, т. е. от % гидроксильных групп, вступивших в реакцию с образованием ацетальной группы; 4) природы примененного карбонильного соединения.

Указанные факторы оказывают весьма существенное влияние на такие важнейшие свойства поливинилацеталей, как растворимость и вязкость растворов, температура размягчения, механические показатели (временное сопротивление разрыву, сопротивление удару, твердость), адгезивная способность, диэлектрические показатели. Играет также роль характер распределения (большая или меньшая степень равномерности) отдельных функциональных групп по цепи, зависящая как от исходного продукта, так и от метода получения ацетала и его физическая гетерогенность.

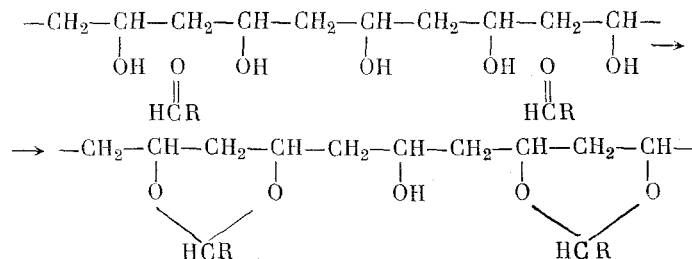
Влияние исходного продукта — поливинилового спирта — определяется тем, что он способен к различным внутримолекулярным реакциям (ангидризации и др.) и вообще (в отдельных образцах) может быть недостаточно устойчив и стабилен даже при хранении. Различия же в свойствах исходного поливинилового спирта, естественно, обуславливают и различия свойств получаемых из него ацеталей. Состав промышленного ацетала обычно обозначается двумя цифрами, например 15/85, причем первая цифра (числитель) указывает на вязкость исходного поливинилацетата (обычно в сантипуазах для молярного раствора в бензоле при 20°), а вторая (знаменатель) указывает на процент гидролиза (число ацетатных групп, замещенных ацетальными и гидроксильными). Кроме того, возможны

\* W e i h e, Kunstst., 31, 52 (1941).

многочисленные вариации качества продуктов, если при реакции с альдегидами исходить не из поливинилацетата или поливинилового спирта, а из многочисленных сополимеров винилацетата или винилового спирта с другими ненасыщенными соединениями. В этом случае в цепи поливинилацетата наряду с ацетатными, гидроксильными и ацетальными группами могут находиться сложные эфирные (кроме ацетильных) и многочисленные другие функциональные группы. Таким образом, возможности варьирования свойств поливинилацеталей представляются практически неограниченными, чем и определяется их исключительное техническое значение среди производных поливинилового спирта.

### ОБЩИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПОЛИВИНИЛАЦЕТАЛЕЙ

Реакция образования поливинилацеталей впервые описана Германом и Генелем в 1927 г. Ее особенностью является то обстоятельство, что карбоксильная группа реагирует с двумя гидроксильными группами, находящимися в цепи поливинилового спирта. В связи с возможностью образования при этой реакции изолированных гидроксильных групп ацеталирование



никогда не доходит до конца. Рассмотрев эту проблему с чисто статистической точки зрения, Флори\* показал, что выход ацетала необходимо должен быть ограничен. Было показано, что если цепи полимера достаточно длинны, то  $\frac{1}{e^2}$  % функциональных групп (что составляет 13.53%) будут оставаться свободными. Таким образом, степень ацеталирования не может превышать 86.47%. При этом вычислении предполагается отсутствие пространственных затруднений и неизменная доступность гидроксильных групп для реакции конденсации в процессе ее развития. При структуре полимера 1, 2 было бы возможно полное ацеталирование, но, как указывалось выше, эта структура присутствует в цепях поливинилового спирта лишь в весьма малом количестве (около 2%). На самом деле указанные допущения не отвечают действительности, так как по мере протекания реакции ацеталирования меняется растворимость полимера в реакционной среде, а также появляется пространственный эффект. Предел ацеталирования поливинилового спирта изучался и экспериментально. Для этой цели была, например,\*\* проведена реакция между поливиниловым спиртом и диэтилхлорацеталем в среде дихлорэтана. Поливиниловый спирт подвергался последовательно трехкратной обработке. Степень ацеталирования вычислялась по содержанию хлора и составляла соответственно 81.5, 82.6 и 85.6%. При ацеталировании поливинилового спирта *o*-хлорбензальдегидом степень ацеталирования также не превышает 86%.

\* Flory, J. Am. Chem. Soc., 61, 1518 (1939).

\*\* Номма и др., Chem. High Polymers (Japan), 6, 439 (1949).

Приведенные данные находятся, таким образом, в соответствии с расчетными данными Флори. Тем не менее на практике могут быть получены поливинилацетаты со степенью замещения выше чем 86.47%. Последнее обстоятельство можно объяснить тем, что статистический расчет Флори был выполнен исходя из предпосылки (кроме упомянутых уже допущений об отсутствии пространственных затруднений и равной доступности гидроксильных групп) о равной реакционной способности всех гидроксильных групп в цепи поливинилового спирта. Между тем, логично предположить, что протекание реакции конденсации с одной парой гидроксильных групп делает смежные свободные гидроксильные группы более реакционноспособными по сравнению с более удаленными от этого пункта (вследствие выделения реакционного тепла). При этом реакция должна предпочтительно распространяться по цепи в обе стороны от прореагировавших гидроксильных групп, что, естественно, приведет к образованию меньшего числа изолированных гидроксильных групп, чем это следует на основании статистической теории.

### КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ АЦЕТАЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Механизм образования низкомолекулярных ацеталей, состоящий в быстром обратимом образовании полуацетала, с последующей конденсацией его со второй спиртовой молекулой, является общепринятым.\*

Поливиниловый спирт при ацеталировании отличается от низкомолекулярных алифатических спиртов тем, что образующийся ацеталь имеет циклическую структуру (с шестичленными кольцами). До последнего времени давалась только качественная характеристика скорости ацеталирования поливинилового спирта.\*\* Кинетика образования поливинилформала была более подробно изучена Огата и др.\*\*\*

Для измерения скорости реакции применялась следующая методика. Смесь, состоящая из 50 мл 0.6 м. водного раствора поливинилового спирта, 80 мл 2.5 н. серной кислоты и 60 мл воды, помещалась в колбу, погруженную в термостат ( $70 \pm 0.2^\circ$ ). После того как устанавливалось температурное равновесие, добавлялось из бюретки при перемешивании 10 мл 1.50 м. водного раствора формальдегида, нагретого до той же температуры. Через определенные промежутки времени пипеткой отбирались пробы по 10 мл для определения формальдегида йодометрическим методом. Константы скорости реакции ацеталирования были вычислены на основании полученных экспериментальных данных по уравнению

$$K = \frac{1}{t(p-2f)} \frac{\ln(p-2x)}{p(f-x)} \quad (\text{если } p \neq 2f),$$

$$K = \frac{1}{2t} \left( \frac{1}{f-x} - \frac{1}{f} \right) \quad (\text{если } p = 2f),$$

где  $p$  и  $f$  — начальные концентрации поливинилового спирта и формальдегида и  $x$  — количество израсходованного формальдегида за  $t$  секунд.

Специальными опытами было установлено, что скоростью обратной реакции (отщепление формальдегида) можно пренебречь. Константа

\* Adkins, Adams, J. Am. Chem. Soc., 47, 1368 (1925); Adkins, Broderick, J. Am. Chem. Soc., 50, 178, 499 (1928); Lauder, Trans. Farad. Soc., 48, 1015 (1952); Hammett, Phys. Org. Chem. New York, стр. 304 (1940).

\*\* Tujimoto и др., Chem. High Polymers (Japan), 7, 14 (1950).

\*\*\* Ogata, Okano, Ganske, J. Am. Chem. Soc., 78, 2962 (1956).

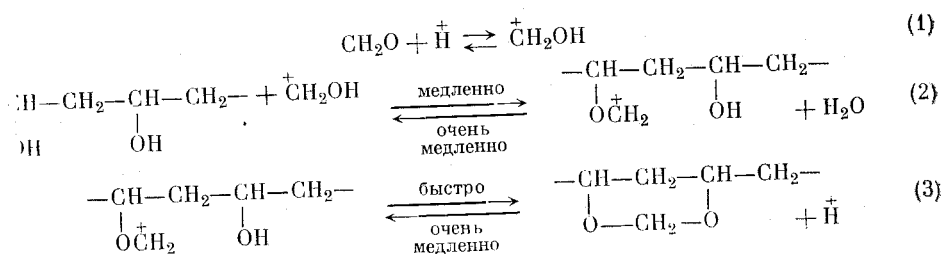
скорости образования поливинилформалия при температуре  $70 \pm 0.2^\circ$  в присутствии 0.5 м. серной кислоты (при  $30^\circ$  и pH 0.5) мало изменяется в зависимости от концентрации реагирующих веществ и их молярного соотношения (от 0.300 м. поливинилового спирта : 0.0375 м. формальдегида до 0.300 : 0.150) и составляет  $K \times 10^4$  (л/моль/сек.)  $= 6.8 \pm 0.1 - 6.6 \pm 0.1$ . Введение различных кислот при равной концентрации водородных ионов также почти не сказывается на величине константы скорости.

Таблица 123

Константы скорости ацеталирования поливинилового спирта

| Концентрация кислоты, м. | pH    | $K \times 10^4$ , л/моль/сек. |
|--------------------------|-------|-------------------------------|
| $H_2SO_4$ {              | 0.75  | 10.7 $\pm$ 0.1                |
|                          | 0.60  | 6.7 $\pm$ 0.1                 |
|                          | 0.125 | 1.25 $\pm$ 0.2                |
| $HClO_4$ {               | 0.75  | 10.9 $\pm$ 0.1                |
|                          | 0.50  | 7.1 $\pm$ 0.1                 |
|                          | 0.125 | 1.22 $\pm$ 0.02               |
| $HCl$ {                  | 0.75  | 11.3 $\pm$ 0.1                |
|                          | 0.125 | 1.29 $\pm$ 0.02               |

Авторы предполагают следующий механизм реакции, протекающий при ацеталировании поливинилового спирта:



Ион  $\dot{\text{H}}$  получается от всех доноров протонов, например  $\text{H}_3\text{O}^+$  и диссоциированных кислот. Уравнение скорости реакции может быть описано следующим образом:  $\frac{dx}{dt} = K_2 (\text{OH в поливиниловом спирте}) \times (\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}) = K_1 K_2 (\text{OH в поливиниловом спирте}) \times (\text{CH}_2\text{O}) \times (\dot{\text{H}}) = K(p - 2x)(f - x)$ , поэтому  $K = K_1 K_2 (\dot{\text{H}})$ , где  $K_1$  — константа равновесия в реакции (1) и  $K_2$  — константа скорости реакции (2) (т. е. скорость реакции пропорциональна произведению концентрации формальдегида и гидроксильной группы поливинилового спирта). Если ион оксония является в реакции единственным источником протонов, то  $K$  должна иметь постоянную величину при одном и том же  $\dot{\text{H}}$  независимо от рода аниона кислоты, что, однако, не соблюдается в полной мере (табл. 123).

## РАЗЛИЧНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПОЛИВИНИЛАЦЕТАЛЕЙ

Начиная с 1930 г. опубликован ряд патентов, в которых описываются различные методы синтеза поливинилацеталей. Число опубликованных научных исследований, посвященных этому вопросу, однако, крайне ограничено.

При синтезе поливинилацеталей в общем пользуются методами, применяемыми при получении ацеталей из низкомолекулярных спиртов и карбонильных соединений. Однако различная растворимость высокомолекулярных исходных веществ и конечных продуктов вносит в этот процесс целый ряд особенностей, имеющих первостепенное практическое значение.

Различные методы получения ацеталей поливинилового спирта можно разделить на две основные группы: 1) методы, основанные на применении в качестве исходного материала поливинилацетата и вообще полимеров сложных виниловых эфиров, например поливинилформиата, пропионата бутирата и др., на что имеются указания в общих формулировках ряда патентов (Фр. п. 808563 и др.); 2) методы, основанные на использовании изолированного поливинилового спирта. В первом случае осуществляется одновременно гидролиз поливинилацетата и ацеталирование образующегося поливинилового спирта. При этом катализатор, ускоряющий гидролиз, одновременно катализирует и реакцию ацеталирования. Процесс может вестись либо в среде растворителей, смешивающихся с водой, либо в растворителях, с водой не смешивающихся. В последнем случае удаление растворителей из реакционной смеси (при выделении поливинилацетата) значительно упрощается. В некоторых случаях процесс одновременного омыления и ацеталирования предлагается осуществлять в отсутствие органического растворителя, в водной эмульсии (Герм. п. 731634; Брит. п. 482212, 484476). Ввиду того что скорость реакции ацеталирования больше скорости гидролиза, поливиниловый спирт (при применении в качестве исходного материала поливинилацетата) в свободном состоянии не получается, и продукт реакции почти не содержит свободных гидроксильных групп. Во втором случае поливинилацетат предварительно гидролизуются и полученный поливиниловый спирт выделяется и уже после этого подвергается обработке с альдегидами для получения поливинилацетала в присутствии соответствующего катализатора. В зависимости от примененных растворителей реакция может завершаться в гомогенной или гетерогенной среде. Встречаются также указания на возможность применения комбинированного метода, использующего одновременно оба вида сырья (сложный поливиниловый эфир поливиниловый спирт), а также на возможность последовательного проведения операций омыления поливинилацетата и ацеталирования полученного поливинилового спирта в одной и той же реакционной среде (Брит. п. 436072, 466598, 483222; Фр. п. 808586).

### ТИПИЧНЫЕ ПРИМЕРЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЦЕТАЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

#### ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАЛЕЙ ИЗ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

В этом случае реакция ведется в растворителях, в которых растворяется и исходный поливинилацетат, и получаемый из него поливинилацетал. В качестве растворителей применяются как органические, так и неорганические соединения. Типичными растворителями являются метиловый

и этиловый спирты, этилацетат и ацетон (Брит. п. 499146, 499184, 466598; Фр. п. 700411, 813514), а также низшие алифатические кислоты, в частности уксусная кислота (Брит. п. 454691, 437368, 477885; Фр. п. 769010, 792661).

Из несмешивающихся с водой растворителей применяются бензол, хлористый метилен и этилен, бутилацетат и др. (Герм. п. 638814; Брит. п. 403750 и др.). Из неорганических соединений рекомендуется применение в качестве растворителей (и одновременно катализаторов) минеральных кислот, например соляной, серной и др. (Фр. п. 813303, 813514, 777251; Брит. п. 484476). Тот или иной органический растворитель выбирается, исходя из растворимости в нем получаемого ацетала поливинилового спирта. Наибольшее практическое значение имеют ацетали поливинилового спирта, получаемые при его взаимодействии с формальдегидом, ацетальдегидом и масляным альдегидом. Поливинилэтилаль и поливинилбутираль обычно получаемых степеней замещения легко растворимы в таких растворителях, как метиловый и этиловый спирты, ацетон, сложные эфиры (этилацетат и др.), поэтому в этом случае обычным растворителем является спирт, иногда с примесью этилацетата.

В качестве веществ, катализирующих реакцию ацеталирования поливинилового спирта, чаще всего рекомендуется применять минеральные и органические кислоты, например соляную, серную, хлорную, фосфорную, щавелевую, молочную, моно-, ди- и трихлоруксусную, сульфоновые и другие кислоты (Фр. п. 699676, 700411, 808566; Брит. п. 466598, 436072; Амер. п. 2652387; Австр. п. 124756), реже соли:  $ZnCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $NaHSO_4$  и др. (Фр. п. 808586; Брит. п. 436072). Ацетали, образовавшиеся в реакционной среде при использовании в качестве исходного продукта поливинилацетата, вследствие растворимости их как в органических растворителях, так и в минеральных кислотах остаются в растворе, и выделение их требует применения специальных и сложных операций. Методы выделения сводятся в основном к осаждению путем добавления значительного количества нерастворителей (воды) или отгонке не смешивающихся с водой растворителей с паром после предварительной отмывки водой из реакционной смеси катализаторов реакции (серная кислота и др.). Во всех случаях операция выделения ацетала связана с большим расходом растворителей и с необходимостью их регенерации (обычно из многокомпонентных смесей).

#### Ацеталирование в среде растворителей, смешивающихся с водой

Получение поливинилформала из поливинилацетата осуществляется, например (Герм. п. 664648), следующим образом: 1000 г поливинилацетата растворяется в 2000 г этилового спирта. Затем добавляется 450 г 40%-го формалина и 25 г концентрированной соляной кислоты. Масса нагревается до  $100^\circ$  в течение 14 час. в закрытом автоклаве. По окончании реакции растворитель и образовавшийся этилацетат регенерируются. После удаления кислоты продукт высушивается и образует хорошо формирующуюся смолу, которая обрабатывается на горячих вальцах. Омыление поливинилацетата и реакция образовавшихся гидроксильных групп с формальдегидом проходят практически одновременно, степень замещения получается около 60%.

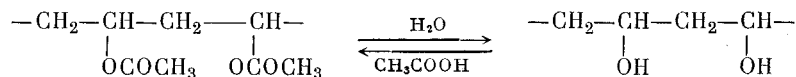
По другому примеру (Фр. п. 820105), смешивают 100 г поливинилацетата, 42 г этилового спирта и 70 г формалина (37%-го) и перемешивают при температуре  $70^\circ$ , затем добавляют раствор 2.67 г концентрированной серной кислоты или 5 г паратолуолсульфоновой кислоты и 17 г воды ■

перемешивают при 80° в течение 1.5 час., после чего горячую массу оставляют стоять при 70° в течение 19 час. Для нейтрализации реакционной смеси применяют раствор из 4.14 г диэтилциклогексилamina, 140 г спирта и 73 г воды, в который горячая реакционная смесь выливается при размешивании. Нейтрализация осуществляется при температуре 30—40°. Перемешивание реакционной смеси с нейтрализующим раствором продолжается несколько минут, после чего для осаждения поливинилформаль добавляется 225 г воды. Осадок промывается и высушивается.

Указанные методы получения поливинилформаль из поливинилацетата не являются достаточно совершенными и типичными, поскольку поливинилформаль, даже низкой степени замещения, указанной в приведенном примере, плохо растворим в смеси спирта с этилацетатом и выпадает в конце реакции в виде желатинизированных комков, что затрудняет регенерацию растворителей и не обеспечивает получения равномерного по составу продукта. Протекание реакции в гомогенной среде, что является характерным признаком процессов, в которых используется в качестве исходного продукта поливинилацетат, достигается в случае получения поливинилформаль при применении в качестве растворителя минеральных или органических кислот. Применяется, например, следующий процесс: \* смешивают 1.5 кг поливинилацетата, 7 кг соляной кислоты 20%, 0.5 кг денатурированного спирта и 0.84 кг 40%-го формалина. Смесь взбалтывается в течение 15 час., затем ее оставляют на 4 часа при комнатной температуре, после чего продукт осаждают из реакционной смеси добавлением воды, промывают и высушивают. Получается поливинилформаль, не растворимый в обычных органических растворителях, но растворимый в хлористом метиле.

Вместо водного раствора формальдегида могут применяться его полимеры, в частности триоксиметилен. Например (Швейц. п. 179337) смешивают 5 кг твердого поливинилацетата, 2 л воды, 1 л этилового спирта и 5 л концентрированной соляной кислоты и полученную смесь перемешивают (предпочтительно при охлаждении). Твердый поливинилацетат постепенно набухает и растворяется (с выделением теплоты) при частичном омылении. Через несколько минут добавляют 3 кг триоксиметилена и размешивают до получения гомогенной массы и оставляют стоять в течение нескольких часов, после чего добавляют воду, промывают осадок отжимают и высушивают. Получаемый продукт растворим в хлороформе и набухает в трихлорэтилене и паральдегиде.

Из смешивающихся с водой растворителей, обеспечивающих возможность выделения реакционного продукта, путем разведения реакционной смеси водой для получения поливинилформаль могут быть использованы уксусная и муравьиная кислоты. При ацеталировании в смеси органических кислот (уксусной и муравьиной) степень омыления поливинилацетата обуславливается наступлением подвижного равновесия в системе:



поэтому в цепях поливинилацетата всегда наряду с ацетальными присутствуют ацетильные и гидроксильные группы, соотношение между которыми определяется концентрацией примененной кислоты. При приме-

\* Berthsen, Rev. Gen. Mat. Plast., № 8, 210; № 9, 249 (1938).

нении муравьиной кислоты большая или меньшая часть ацетильных групп замещается формильными (опять-таки в зависимости от соотношения в смеси между водой, уксусной и муравьиной кислотами). Поливинилформаль в растворе уксусной кислоты может быть получен, например, по следующей прописи: смешивается 100 г поливинилацетата, 185 г ледяной уксусной кислоты, 83 г формалина (37.5%-го), 6.8 г концентрированной серной кислоты. Раствор нагревается при температуре 70°. По достижении необходимой степени конденсации добавляется раствор аммиака (28%-й). Реакционная смесь затем выливается в воду тонкой струей. Осаждающийся в виде волокон поливинилформаль сушится на воздухе при температуре 60°.

Ушаков и Ив \* изучали метод «однованного» омыления поливинилацетата и ацеталирования продукта его гидролиза — поливинилового спирта — формальдегидом в растворе уксусной кислоты.

Исходным материалом для этого синтеза служили поливинилацетат с вязкостью 16 сн (молярный раствор в бензоле) и 32%-й раствор формальдегида. В качестве растворителя применялась уксусная кислота. Катализатором служила серная кислота удельного веса 1.84. Предварительно была исследована растворимость поливинилацетата в уксусной кислоте. Минимальная концентрация, при которой наблюдается полный переход поливинилацетата в раствор, составляет около 54% при температуре 15°. Начиная с 53%-й концентрации в растворе появляется муть, постепенно возрастающая, и при дальнейшем уменьшении концентрации кислоты до 50% выпадает осадок.

Для того чтобы установить влияние разбавления уксусной кислоты водой на процесс ацеталирования, были выбраны две концентрации кислоты — 60 и 90%. При разбавлении учитывалось количество воды, вводимое с формальдегидом. Реакция ацеталирования проводилась в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником и мешалкой, нагреваемой на водяной бане. В колбу загружались поливинилацетат и крепкая уксусная кислота, и смесь нагревалась при перемешивании в течение около 0.5—1 часа до полного растворения поливинилацетата. В полученный раствор вводилась серная кислота (процент ее брался от веса всего раствора), формалин и при опытах с 60%-й уксусной кислотой — рассчитанное количество воды.

По мере ацеталирования через определенные промежутки времени из реакционной массы отбирались пробы, из которых ацеталь осаждался водой. В зависимости от вязкости раствора ацеталь выпадал в виде зерен, волокон или порошка. Для получения тонкодисперсного осадка необходимо предварительное разбавление раствора уксусной кислотой до концентрации раствора полимера 7—10%, считая на поливинилацетат. При выливании такого раствора тонкой струей в воду при энергичном перемешивании ацеталь выделяется в виде тонких волокон, легко поддающихся отмывке от серной и уксусной кислот.

Осаждение можно также проводить постепенным добавлением воды к раствору поливинилформалия при перемешивании. Осаждение можно считать законченным при доведении концентрации уксусной кислоты в растворе до 30—35%.

Осажденный тонковолокнистый поливинилформаль белого цвета отфильтровывался и промывался водой до нейтральной реакции. Отмытый продукт сушился вначале на воздухе, а затем в термостате при температуре

\* С. Ушаков, О. Ив, ЖПХ, 19, 853 (1946).



60° до постоянного веса. Выход поливинилформаль колебался в пределах от 95 до 98% от теории.

В полученном таким образом формале определялось содержание ацетатных групп омылением 0.5 н. водным раствором едкого натра (в течение 3 час. на кипящей водяной бане с последующим оттитровыванием избытка щелочи раствором HCl в присутствии фенолфталеина) и свободных гидроксильных групп методом фталирования 20%-м раствором фталевого ангидрида в пиридине (в течение 3 час. при температуре кипения раствора, с последующим оттитровыванием избытка фталевого ангидрида раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина).

При определении влияния продолжительности реакции ацеталирования на степень замещения получаемого формаль было установлено, что течение реакции сильно зависит от концентрации уксусной кислоты, взятой для растворения. Так, при ацеталировании в растворе 60%-й уксусной кислоты наблюдается последовательное нарастание содержания ацетальных групп, причем равновесие реакции достигается примерно через 25 час. При применении же 83%-й кислоты гидролиз ацетатных групп заканчивается уже через 5 час., и после 6 час. содержание их вновь начинает нарастать (табл. 124). Это явление наблюдалось во всех опытах, в которых концентрация кислоты находилась в пределах 82—92%.

Количество формальдегида, теоретически необходимое для образования полного формаль, составляет 0.5 мол. на 1 мол. мономера поливинилацетата.

Как видно из табл. 125, уже при теоретическом соотношении достигается степень замещения ~ 80%. Введение в реакцию 100%-го избытка формальдегида против теории сдвигает равновесие системы в сторону образования ацетала. Дальнейшее увеличение количества формальдегида практически не приводит к сколько-нибудь существенному росту степени замещения на ацеталь.

Таблица 124

Влияние продолжительности ацеталирования на степень замещения поливинилформаль (температура ацеталирования 100°, количество катализатора 3.5%)

| Концентрация поливинилацетата в растворе, % | Концентрация $\text{CH}_3\text{COOH}$ в растворе, % | Количество $\text{CH}_2\text{O}$ , мол. | Время ацеталирования, час. | Степень замещения, мол. %          |       |            |
|---|---|---|----------------------------|------------------------------------|-------|------------|
|   |   |   |                            | на $\text{O}=\text{C}=\text{CH}_2$ | на OH | на ацеталь |
| 20  | 60  | 1                                       | 5                          | 14.5                               | 9.6   | 75.9       |
|   |   |   | 10                         | 9.1                                | 9.0   | 81.9       |
|   |   |   | 15                         | 8.0                                | 8.3   | 83.7       |
|   |   |   | 25                         | 7.7                                | 7.9   | 84.4       |
|   |   |   | 40                         | 7.2                                | 8.2   | 84.6       |
| 20  | 83  | 1                                       | 4                          | 12.5                               | 5.7   | 81.8       |
|   |   |   | 5                          | 10.6                               | 5.0   | 84.4       |
|   |   |   | 6                          | 10.6                               | 5.0   | 84.4       |
|   |   |   | 8                          | 11.5                               | 3.1   | 85.4       |
|   |   |   | 10                         | 13.0                               | 2.6   | 84.4       |

Для характеристики влияния количества катализатора на скорость реакции и степень замещения получаемого продукта были поставлены

Таблица 125

## Влияние количества формальдегида на степень замещения поливинилформаль

| Концентрация поливинилацетата в растворе, % | Концентрация $\text{CH}_3\text{COOH}$ в растворе, % | Количество катализатора, % | Время ацеталирования, час. | Количество $\text{CH}_2\text{O}$ , мол. | Степень замещения, мол. % |                |            |
|---|---|----------------------------|----------------------------|---|---------------------------|----------------|------------|
|   |   |                            |                            |   | на $\text{OCCCH}_3$       | на $\text{OH}$ | на ацеталь |
| 20  | 60  | 5.0                        | 15                         | 0.5                                     | 8.2                       | 11.6           | 80.2       |
|   |   |                            | 20                         |   | 8.0                       | 12.0           | 80.0       |
| 20  | 60  | 3.0                        | 15                         | 1.0                                     | 5.2                       | 6.6            | 88.2       |
|   |   |                            | 20                         |   | 4.8                       | 7.2            | 88.0       |
| 20  | 60  | 5.0                        | 15                         | 2.0                                     | 6.3                       | 6.6            | 87.1       |
|   |   |                            | 20                         |   | 4.7                       | 6.7            | 88.6       |
| 20  | 90  | 3.0                        | 5                          | 0.5                                     | 12.3                      | 7.1            | 80.6       |
|   |   |                            | 10                         |   | 16.5                      | 4.7            | 78.8       |
|   |   |                            | 15                         |   | 18.3                      | 3.3            | 78.4       |
| 20  | 83  | 3.0                        | 5                          | 1.0                                     | 10.6                      | 5.0            | 84.4       |
|   |   |                            | 8                          |   | 11.5                      | 3.1            | 85.4       |

опыты с 1.0, 3.0 и 5.0% серной кислоты от веса реакционной массы. Температура во всех опытах поддерживалась  $98^\circ$ .

Введение различного количества серной кислоты в изученных пределах практически не отражается на скорости реакции ацеталирования и на степени замещения получаемого продукта. С одной стороны, при малом количестве катализатора замещение гидроксильных групп протекает более полно, поскольку омыляющее действие серной кислоты здесь слабее; с другой стороны, замедляется гидролиз поливинилацетата. В конечном итоге степень замещения на ацетальные группы остается почти без изменения.

При проведении реакции в растворе 60%-й уксусной кислоты скорость ацеталирования в начальной своей стадии растет с повышением температуры, но в дальнейшем она выравнивается и в общем не сказывается на содержании ацетильных групп в готовом продукте. Здесь, так же как и в случае увеличения количества катализатора, с ростом температуры замедляется замещение гидроксильных групп и полнее протекает омыление ацетатных групп. Повышение температуры реакции свыше  $100^\circ$  приводит к получению продуктов, окрашенных в желтый цвет, но не повышает заметно ни скорости реакции, ни степени замещения.

Как показывают проведенные опыты, решающим фактором в отношении скорости реакции ацеталирования является концентрация уксусной кислоты. Скорость процесса образования формальдегида резко возрастает при проведении реакции в растворах уксусной кислоты концентрацией выше 80%.

В связи со сделанным наблюдением относительно нарастания ацетатных групп в продукте реакции после достижения известного минимума при введении процесса в растворе концентрированной уксусной кислоты были поставлены опыты по ацеталированию поливинилового спирта в растворе 80%-й уксусной кислоты как в присутствии, так и в отсутствие серной кислоты. К 10%-му раствору поливинилового спирта в уксусной кислоте добавлялся 32%-й раствор формальдегида в количестве 0.75 мол. на 1 мол. мономера поливинилового спирта и 5.0% серной кислоты от

веса всего раствора. Реакция проводилась при температуре 70—75° и продолжалась 16 час. Выделение ацетала производилось обычным путем.

Определение весового процента ацетатных групп и расчет степени замещения дали следующие результаты (табл. 126).

Таблица 126

Состав продуктов ацеталирования поливинилового спирта

|   | ОСССН <sub>3</sub> -групп<br>в исходном<br>поливинило-<br>вом спирте, % | ОСОСН <sub>3</sub> -групп<br>в ацетале, % | Степень замещения,<br>мол. % |       |               |
|---|---|---|------------------------------|-------|---------------|
|   |   |   | на<br>ОСОСН <sub>3</sub>     | на ОН | на<br>ацеталь |
| Ацеталирование в присут-<br>ствии серной кислоты . . .    | 3.06  | 9.0                                       | 8.0                          | 6.2   | 85.8          |
| Ацеталирование без приме-<br>нения серной кислоты . . . . | 4.2   | 7.8                                       | 6.9                          | 3.0   | 90.1          |

Таким образом, при проведении реакции в растворе концентрированной уксусной кислоты наряду с образованием ацетала имеет место и реакция ацетилирования, причем в присутствии серной кислоты она протекает несколько интенсивнее. Степень замещения на формаль в связи с этим выше при проведении реакции без добавления серной кислоты.

Что касается концентрации поливинилацетата в растворе уксусной кислоты при проведении реакции ацеталирования, то она может быть увеличена с 20 до 25—35%, насколько позволяет растворимость поливинилацетата в разбавленных растворах уксусной кислоты. При этом не наблюдается существенного изменения течения процесса ацеталирования, но значительно сокращается расход уксусной кислоты.

Таким образом, степень замещения формаль зависит главным образом от количества молей формальдегида, приходящихся в реакции на единицу мономера поливинилацетата, и от продолжительности реакции конденсации. Максимальная степень замещения (88—89%) получена при проведении реакции в растворе в 60%-й уксусной кислоте при количестве альдегида, равном 1 и 2 мол. на 1 мол. поливинилацетата соответственно, и продолжительности не менее 20 час. Скорость реакции ацеталирования растет с повышением концентрации уксусной кислоты, взятой для растворения, и количества формальдегида и мало зависит от количества катализатора и температуры в изученных пределах. С ростом температуры и увеличением количества катализатора гидролиз поливинилацетата протекает полнее, замещение же гидроксильных групп на формальные понижается. При проведении реакции конденсации в растворе 60—80%-й уксусной кислоты равновесие наступает через 20—26 час. В случае концентрированной кислоты (свыше 80%) процесс омыления и ацеталирования продуктов гидролиза заканчивается через 6—7 час., после чего наблюдается ацетилирование свободных гидроксильных групп.

Синтез поливинилформаль в растворе уксусной кислоты изучался позднее и другими исследователями. В качестве катализатора применялась как соляная,\* так и серная кислота.\*\* В первом случае применялся

\* J a m a d a, K a t o, Chem. High Polymers (Japan), 6, 293 (1949).

\*\* F i t z h u g h, L a v i n, M o r r i s o n, J. Electrochem. Soc., 100, 341 (1953).

раствор поливинилацетата в уксусной кислоте, к которому добавлялась концентрированная соляная кислота и затем формальдегид. Например, 1 г поливинилацетата растворялись в 50 мл уксусной кислоты (60.8%), затем добавлялось 3 г концентрированной соляной кислоты и 10.5 г формальдегида. Смесь подвергалась процессу омыления при температуре 60° в течение 4 час., и затем формализация завершалась в течение 20 час. Степень замещения полученного продукта на формальные группы составляла 77.9% при 3.7% остаточных ацетильных групп. Следует отметить, что в этом случае перед ацеталированием исходный продукт предварительно подвергался некоторой степени гидролиза. Во втором случае исследовался процесс в присутствии серной кислоты, причем поливинилацетат определенной вязкости растворялся в смеси уксусной кислоты и формалина, затем добавлялась (в качестве катализатора) серная кислота, и реакция проводилась при повышенной температуре до окончания процесса, после чего серная кислота нейтрализовалась уксуснокислым аммонием. Выделение поливинилформаль осуществлялось добавлением к реакционной смеси воды при сильном перемешивании. Поливинилформаль выпадал в виде гранул примерно одинакового размера. После промывки продукт отжимался на центрифуге и высушивался.

Аналогичные методы ацеталирования формальдегидом могут применяться не только к обычному поливинилацетату, но и к различным сополимерам винилацетата и других сложных виниловых эфиров, в частности для сополимеров с небольшим количеством дивиниларильных соединений (Брит. п. 592254).

Например, 48 г поперечно связанного сополимера, полученного при сополимеризации 99 г винилацетата и 1 г частично полимеризованного дивинилбензола, смешиваются с 55 г формалина (37.1%), 312 г уксусной кислоты, 168 г воды и 10 г HCl и нагреваются при температуре 80—85° в течение 30 час. Из полученной прозрачной вязкой жидкости продукт ацеталирования выделяется при разбавлении массы водой, отфильтровывается, промывается водой и разбавленным водным раствором аммиака высушивается. По другому примеру, 48 г сополимера из 95 г винилацетата и 5 г частично полимеризованного дивинилбензола нагревают до 80—85° в течение 30 час. с 55 г формалина, 468 г уксусной кислоты, 168 г воды и 10 г HCl. Продукт реакции выделяется описанным выше способом. Полученные ацетали растворимы в диоксане, фурфуроле, феноле низших алифатических кислотах. Увеличение содержания дивинилбензола в сополимере, по указанию авторов, повышает сопротивление удару.

Ацеталирование поливинилформиата в муравьино-кислой среде проводили Ушаков и Гавурина. Для осуществления реакции применялась муравьиная кислота концентрации 55%. Реакция проводилась в запаянных трубках и продолжалась 20 час. при температуре 60°. Формальдегид применялся в виде водного раствора 22.5 вес. % при эквимолекулярном отношении реагирующих компонентов. По окончании реакции полученный раствор разбавлялся муравьиной кислотой до 3—5%-го содержания поливинилформаль. Продукт выделялся при выливании реакционной смеси в воду и высушивался. Был получен поливинилформаль, содержащий 81 мол.% формаль, 5.2 мол.% винилформиата и 13.8 мол.% винилового спирта.

Поливинилэтилаль получается из поливинилацетата в гомогенной среде с применением обычных органических растворителей в связи с растворимостью в этих растворителях как поливинилацетата, так и получаемого поливинилэтилаля. Обычно в качестве катализатора

применяется серная, соляная, а также и другие минеральные кислоты. Например (Герм. п. 664648), 1000 г поливинилацетата растворяется в 2000 г этилового спирта. Затем прибавляется 265 г ацетальдегида и 100 г концентрированной соляной кислоты. Масса нагревается при 100° в закрытом автоклаве в течение 14 час. После регенерации растворителя и освобождения этилацетата, а также после освобождения от кислоты продукт высушивается. Предлагается также (Фр. п. 808578) применить в качестве растворителя смесь спирта с этилацетатом. Например, 130 г поливинилацетата растворяется в смеси 1700 г этилацетата и 2500 г спирта, затем добавляется 266 г паральдегида, 121 г серной кислоты, и смесь нагревается в течение 12 час. при 70°. Затем масса нейтрализуется аммиаком, продукт реакции осаждается в воду, промывается теплой водой и высушивается.

По другому примеру (Герм. п. 749185), реакционная смесь готовится из 150 г поливинилацетата, 238 г 95%-го этилового спирта, 40 г этилацетата, 48 г паральдегида, 18 г  $H_2SO_4$  и 21 г воды. Смесь нагревается до 70° в течение 24 час. Реакционная смесь выливается в воду, выпавший ацеталь промывается и высушивается. Полученный продукт содержит 22% ацетатных групп и 11.4% гидроксильных групп. Указывается, что для того чтобы получить ацеталь с содержанием ацетатных групп не больше 3% по весу исходного поливинилацетата, необходимо применить не более 3 мол. спирта (обычно 4—5) на каждый моль ацетальдегида. При меньшем содержании спирта удлинение времени реакции практически не приводит к снижению содержания ацетатных групп.

Изучение синтеза поливинилацетата и поливинилацетата в гомогенной среде проводилось Ушаковым и Итенбергом.\* Опыты проводились следующим образом: к спиртовому раствору поливинилацетата прибавлялись спиртовой раствор  $HCl$  и спирт с таким расчетом, чтобы получить 25%-й раствор поливинилацетата с содержанием  $HCl$  2% от всей реакционной смеси, после чего прибавлялся паральдегид и определялась кислотность смеси. Затем реакция велась при кипении в течение 10 час. По окончании реакции определялись кислотность реакционной смеси и процентное содержание в ней этилацетата. Для того чтобы получить продукт в фильтруемом состоянии, оказалось необходимым разбавлять реакционную массу по крайней мере тремя объемами спирта, в противном случае образуются комки, имеющие оболочку из ацетата и содержащие внутри реакционный раствор. Для нейтрализации минеральной кислоты к воде прибавлялся бикарбонат натрия в избытке против рассчитанного. Полученная в результате осаждения хорошо фильтрующаяся масса после промывки водой отжималась на прессе, измельчалась и сушилась под вакуумом при 98—100°.

Приведенный выше метод выделения ацетата обеспечивает получение свободного от электролитов продукта, но, несмотря на удобство выполнения в лаборатории, не может быть рекомендован для практических целей, так как связан со значительным расходом спирта. Опыты, проведенные авторами, показали, однако, что можно добиться получения чистого ацетата и не только избежать при этом разбавления реакционной массы спиртом, но также регенерировать летучие растворители, содержащиеся в реакционной смеси. Для этой цели к реакционной массе после окончания реакции прибавлялся бикарбонат (для нейтрализации кислот) и большое количество поваренной соли. Летучие компоненты реакционной смеси

\* С. Ушаков, А. Итенберг, ЖПХ, 12, 862 (1939).

испарялись. Отгоняющиеся компоненты смеси могут быть уловлены. По мере испарения масса приобретает тестообразную консистенцию, затем рассыпается при размешивании на комки, которые после непродолжительной сушки легко измельчаются. Полученный порошок промывался несколько раз декантацией, а затем на фильтре до удаления NaCl и сушился в вакууме при 98—100°.

Готовый продукт не содержит кислот и других минеральных примесей. В своей работе авторы пользовались обоими способами отмывки ацетала, так как первый из них ввиду отсутствия механических потерь позволяет лучше определять выход.

Опыты ацеталирования проводились при различных соотношениях ацетальдегида к поливинилацетату. Для полученных образцов ацеталей определялась вязкость 8.6%-х растворов в толуоле, текучесть — в прессформе Рашига при 170°, давления 150 кг/см<sup>2</sup> и выдержке под прессом в течение 55 сек., твердость — по Бринелю и Шору, водопоглощение — на дисках 30 мм диаметром при весе около 2.5 г.

Результаты опытов приведены в табл. 127.

Таблица 127

Влияние количества ацетальдегида на степень замещения поливинилэтилаля

| Отношение альдегида к поливинилацетату, мол. | HCl, % | Свойства ацетала          |              |                         |                   |           |            |            |                            |
|--|--------|---------------------------|--------------|-------------------------|-------------------|-----------|------------|------------|----------------------------|
|  |        | температура плавления, °C | вязкость, сп | текучесть по Рашигу, мм | водопоглощение, % | твердость |            | ОН, вес. % | COCH <sub>3</sub> , вес. % |
|  |        |                           |              |                         |                   | по Шору   | по Бринелю |            |                            |
| 1.2  | 2.2    | 160                       | —            | —                       | 2.5               | —         | —          | —          | —                          |
| 2  | 2.2    | 158                       | 228.4        | 20                      | 0.96              | —         | —          | 4.37       | 1.76                       |
| 4  | 1.9    | 158                       | 98.9         | 27                      | 0.64              | 71        | 20.6       | —          | —                          |
| 8  | 2.0    | 159                       | 41.9         | 82                      | 0.69              | 72        | 32.6       | 3.06       | 2.9                        |

Вязкость в первом опыте не определялась, так как полученный ацеталь не растворим в толуоле. Последнее, а также большая водопоглощаемость указывают на невысокую степень замещения. Для второго опыта было определено содержание ОН и —COCH<sub>3</sub>-групп, оказавшееся соответственно равным 4.37 и 1.76 %, что дает в пересчете на замещение 83.37 % ацетальных групп, 2.29 % ацетатных и 14.34 % гидроксильных групп.

Таким образом, уже при молярном соотношении ацетальдегида к поливинилацетату, равном 2, достигается степень замещения 70—80 %. Однако текучесть образцов, даже при значительном увеличении избытка альдегида, для практических целей (прессования) недостаточна. Опыты сушки в вакууме при 50.70 и 100° показали, что температура сушки влияет на текучесть образцов.

Как видно из табл. 127, текучесть и вязкость связаны между собой: чем меньше вязкость, тем выше текучесть. С целью изучения влияния вязкости исходного поливинилацетата на свойства ацетала были поставлены опыты по ацеталированию низковязких поливинилацетатов, для чего был приготовлен по методу, разработанному Ушаковым и Файнштейн,\*

\* С. Ушаков, Ю. Файнштейн, Сб. «Пласт. массы», 2, 210 (1937).

поливинилацетат «О» (бензиновый). В табл. 128 приведены для сравнения результаты испытания двух образцов ацеталей, полученных в одинаковых условиях из разных поливинилацетатов.

Таблица 128

**Свойства поливинилэтиля в зависимости от вязкости  
исходного поливинилацетата**

| Вязкость<br>8.6%-го толуо-<br>лового рас-<br>твора поли-<br>винилаце-<br>тата, сп | Свойства ацетала  |                                  |                                |           |                 |
|---|-------------------|----------------------------------|--------------------------------|-----------|-----------------|
|   | вяз-<br>кость, сп | текучесть<br>по Раппи-<br>гу, мм | водо-<br>поглощае-<br>мость, % | твердость |                 |
|   |                   |                                  |                                | по Шору   | по Бри-<br>нелю |
| 3.16  | 31.6              | 65                               | 0.66                           | 71        | 21.6            |
| 8.4   | 254               | 20                               | 0.8                            | 71        | 21.6            |

Таким образом, из таблицы видно, что с падением вязкости исходного поливинилацетата текучесть ацетала возрастает, однако она все же ниже требуемой для переработки ацетала. Уменьшение количества катализатора до 1% также не дало в этом отношении положительных результатов. Однако оно позволило сделать вывод, что текучесть ацетала зависит в значительной мере от степени омыления поливинилацетата. Поэтому был поставлен ряд опытов с таким расчетом, чтобы частично снизить степень омыления, не препятствуя ацеталированию. Прибавление к реакционной смеси этилацетата должно снизить степень омыления, не препятствуя ацеталированию. Поставленные опыты подтвердили правильность этого предположения. Для синтеза применялся раствор в этилацетате (48%) поливинилацетата с вязкостью 3.28 сп. К этому раствору прибавлялся спирт и соляная кислота, и смесь нагревалась до начала выпадения осадка, после чего прибавлялся паральдегид. При этом осадок переходил в раствор. Продолжительность операции 10 час. (время взято произвольно).

Результаты опытов приведены в табл. 129.

Таблица 129

**Влияние содержания этилацетата в реакционной смеси на свойства  
поливинилэтиля**

| Поли-<br>винил-<br>ацетат,<br>основн.<br>мол. | Этил-<br>ацетат,<br>мол. | Спирт,<br>мол. | Параль-<br>дегид,<br>мол. | Свойства ацеталей                   |                   |                                  |                                |           |                 |
|---|--------------------------|----------------|---------------------------|-------------------------------------|-------------------|----------------------------------|--------------------------------|-----------|-----------------|
|   |                          |                |                           | темпера-<br>тура плавл-<br>ения, °С | вяз-<br>кость, сп | текучесть<br>по Раппи-<br>гу, мм | водо-<br>поглощае-<br>мость, % | твердость |                 |
|   |                          |                |                           |                                     |                   |                                  |                                | по Шору   | по Бри-<br>нелю |
| 1   | 1                        | 1              | 2                         | 135                                 | 11.6              | 188                              | 0.73                           | 70        | 21.6            |
| 1   | 1                        | 2              | 2                         | 149                                 | 12.3              | 188                              | —                              | —         | —               |

Таким образом, был получен ацеталь, обладающий свойствами, отвечающими возможности практического его применения в качестве пластика.

Исследование методики синтеза поливинилэтилаля из поливинилацетата в гомогенной среде получило дальнейшее развитие в работе Ушакова, Маркова и Чилиной.\* Исследование имело целью разработку метода синтеза ацеталей различной степени замещения на основе поливинилацетата различной степени полимеризации. В качестве исходного продукта применялся поливинилацетат с вязкостью 2.4 и 16 сп, соответствующий двум маркам стандартного технического поливинилацетата. Только в двух опытах для получения ацетала был применен поливинилацетат с вязкостью 5 и 7 сп. Для омыления и ацеталирования поливинилацетата с вязкостью 2.4 сп применялся 40%-й раствор его в этиловом спирте, в других случаях — 25%-й. Ацетальдегид применялся в виде паральдегида. Реакция ацеталирования проводилась при 60—65°. По окончании ацеталирования реакционная масса разбавлялась этиловым или метиловым спиртом и тонкой струей выливалась в воду при сильном механическом перемешивании. Образовавшийся продукт осаждался в виде волокон или порошка, в зависимости от степени замещения ацетала и вязкости исходного поливинилацетата. Затем продукт отфильтровывался, промывался до нейтральной реакции и высушивался. При использовании реакционной массы для осаждения ацетала без предварительного разбавления наблюдается комкообразование продукта, что затрудняет промывку. Когда исходный поливинилацетат имел вязкость 2.4 сп, оказалось возможным разбавлять реакционную массу до 20%-й концентрации, считая на поливинилацетат, в других случаях концентрация должна быть не выше 15%.

Для определения гидроксильных групп в ацетале применялся видоизмененный метод Верлея — ацеталирование уксусным ангидридом в присутствии пиридина, для определения ацетильных групп — метод омыления спиртовым раствором едкой щелочи.

Для сравнительной оценки определения гидроксильных групп по методу Верлея в некоторых случаях гидроксильные группы определялись и методом Чугаева—Церевитинова, с применением в качестве растворителя толуола. Оба метода дали согласующиеся результаты.

В табл. 130 приведены данные по «однованному» омылению поливинилацетата и ацеталированию продуктов гидролиза в присутствии различного количества соляной и серной кислот.

Из данных таблицы видно, что:

- 1) повышение концентрации катализатора увеличивает степень замещения и содержание гидроксильных групп;
- 2) процесс омыления поливинилацетата и ацеталирование продуктов гидролиза идет с большей скоростью в присутствии соляной кислоты.

Следует отметить, что при работе с соляной кислотой продукт получается окрашенным (от светло-коричневого до темно-коричневого) в зависимости от концентрации катализатора. С серной кислотой получается продукт белого цвета.

В табл. 131 приведены данные опытов по изучению влияния длительности реакции на степень замещения.

Из приведенных данных следует, что степень замещения зависит от длительности реакции и практически не зависит от вязкости исходного поливинилацетата. Таким образом, прерывая реакцию через определен-

\* С. Ушаков, И. Марков, Е. Чилина, Журн. хим. пром., № 12, 19 (1941).



Таблица 130

**Ацеталирование поливинилацетата в присутствии  
серной и соляной кислот**

| Вязкость<br>исходного<br>поливинил-<br>ацетата, сп | Количество<br>катализа-<br>тора, %<br>(к реакцион-<br>ной массе) | Результаты анализов                       |   | Степень<br>замещения,<br>считая на<br>ацеталь,<br>мол. % |
|--|--|---|---|--|
|  |  | количество<br>ацетильных<br>групп, вес. % | количество<br>гидроксиль-<br>ных групп,<br>вес. % |  |
| С серной кислотой                                  |  |   |   |  |
| 16   | 1  | 38.41                                     | 1.33  | 14.0   |
| 16   | 2  | 33.89                                     | 1.85  | 19.7   |
| 16   | 3  | 30.97                                     | 2.03  | 24.2   |
| 16   | 4  | 21.90                                     | 2.28  | 39.5   |
| 16   | 10   | 17.48                                     | 3.19  | 45.5   |
| 2.4  | 2  | 34.10                                     | 1.38  | 19.6   |
| 2.4  | 4  | 19.00                                     | 3.46  | 41.7   |
| 2.4  | 10   | 13.35                                     | 3.23  | 53.7   |
| С соляной кислотой                                 |  |   |   |  |
| 16   | 1  | 28.82                                     | 2.00  | 30.4   |
| 16   | 2  | 8.44                                      | 2.25  | 67.8   |
| 16   | 3  | 4.07                                      | 2.51  | 77.4   |
| 16   | 4  | 1.52                                      | 2.61  | 83.6   |

Таблица 131

**Влияние длительности реакции на степень ацеталирования**

| Вязкость<br>исходного<br>поливини-<br>лацете-<br>тата, сп | Количе-<br>ство сер-<br>ной кис-<br>лоты,<br>вес. % | Длитель-<br>ность<br>реакции,<br>час. | Результаты анализа                           |   | Степень<br>замеще-<br>ния, счи-<br>тая на<br>ацеталь,<br>мол. %. |
|---|---|---------------------------------------|--|---|--|
|   |   |                                       | количество<br>ацетильных<br>групп,<br>вес. % | количество<br>гидроксиль-<br>ных групп,<br>вес. % |  |
| 16  | 4   | 1                                     | 42.93  | 1.42  | 7.3  |
| 16  | 4   | 3                                     | 30.45  | 1.70  | 25.7   |
| 16  | 4   | 5                                     | 21.90  | 2.28  | 39.2   |
| 16  | 4   | 7                                     | 17.96  | 2.87  | 45.4   |
| 16  | 4   | 10                                    | 5.40   | 3.07  | 72.6   |
| 16  | 4   | 15                                    | 1.97   | 3.54  | 78.5   |
| 16  | 4   | 20                                    | 1.44   | 3.89  | 78.4   |
| 16  | 4   | 25                                    | 1.16   | 2.92  | 83.5   |
| 16  | 4   | 30                                    | 1.00   | 3.24  | 89.5   |
| 5.1   | 4   | 25                                    | 1.17   | 2.62  | 84.6   |
| 7.0   | 4   | 20                                    | 2.85   | 2.72  | 79.3   |
| 2.4   | 4   | 3                                     | 34.60  | 2.32  | 17.7   |
| 2.4   | 4   | 5                                     | 19.00  | 3.42  | 41.7   |
| 2.4   | 4   | 7                                     | 17.40  | 3.85  | 43.6   |
| 2.4   | 4   | 10                                    | 6.91   | 2.52  | 70.4   |
| 2.4   | 4   | 20                                    | 1.65   | 2.99  | 83.7   |
| 2.4   | 2   | 10                                    | 27.07  | 2.12  | 29.4   |
| 2.4   | 2   | 20                                    | 6.20   | 3.38  | 68.8   |
| 2.4   | 2   | 25                                    | 3.32   | 3.75  | 74.3   |
| 2.4   | 2   | 30                                    | 2.76   | 2.38  | 81.3   |
| 16  | 2   | 25                                    | 3.25   | 2.95  | 77.2   |
| 16  | 2   | 30                                    | 1.01   | 2.40  | 84.86  |

ные промежутки времени, можно получать ацеталь различной степени замещения.

В приведенных опытах применялся 100%-й избыток паральдегида против теоретического количества. Было также исследовано влияние на степень замещения и другого количества паральдегида. Установлено, что если для ацеталирования применять теоретическое количество паральдегида, то в принятых авторами условиях получают продукты с низкой степенью замещения, растворимые в воде.

Для получения поливинилэтилала из поливинилацетата применимы также и процессы, протекающие в среде органических (уксусная) или минеральных (соляная) кислот. Подходящим растворителем является соляная кислота, в которой поливинилацетат растворяется на холоду при разбавлении концентрированной кислоты до соотношения 1.5 : 1 (кислота к воде). Во избежание сильного потемнения продукта реакция ведется без нагрева. Твердый измельченный поливинилацетат взбалтывается в соляной кислоте и оставляется стоять при комнатной температуре до полного растворения, после чего к раствору добавляется паральдегид и ацеталирование ведется при перемешивании. По завершении реакции смесь разбавляется соляной кислотой так, чтобы (исходная) концентрация поливинилацетата не превышала 15 %. Разведенный таким образом раствор выливается тонкой струей в воду. Ацеталь при этом выпадает в виде мелкого белого порошка. Реакция продолжается от 0.5 до 3 час. Достижимая степень ацеталирования (в зависимости от продолжительности реакции) составляет от 60 до 87 мол. %. При растворении поливинилацетала до добавления паральдегида имеет место частичное его омыление.

Поливинилбутираль получается по патентным данным, тем же образом, как этилаль и другие (кроме поливинилформала) ацетали. Например (Брит. п. 466598), реакционная смесь приготавливается растворением 100 г поливинилацетата в 93 г этилового спирта и 93 г этилацетата, с добавлением к смеси 54 г масляного альдегида, 48 г воды и 7 г серной кислоты. Смесь перемешивается в течение суток при 60°, после чего кислота нейтрализуется содой, и продукт реакции, представляющий собой бесцветную смолу, выделяется при разбавлении реакционной смеси водой.

Конденсация может осуществляться и в безводной среде (Фр. п. 813514), для чего, например, 16.8 г свежеперегнанного масляного альдегида и 5.3 г сухого HCl, растворенного в 12.4 безводного метанола, медленно выливается в раствор 37 г поливинилацетата (молекулярный вес 27 000) в 228 г безводного метанола. Смесь перемешивается в течение 40 час. при температуре 30°. Продукт реакции осаждается из реакционной смеси водой, промывается и для очистки подвергается вторичному растворению в спирте и осаждению.

Указывается также (Герм. п. 664648) на целесообразность связывания образующейся конденсационной воды, например, безводным сульфатом натрия. Например, раствор 172 г поливинилацетата в 300 г безводного этилового спирта смешивается с 72 г масляного альдегида и 8 г концентрированной серной кислоты. Затем добавляется 100 г прокаленного сульфата натрия, и смесь нагревается при перемешивании под обратным холодильником до связывания всего альдегида (отрицательная реакция смеси на альдегид). Продукт выделяется путем отгонки растворителя, отмывается от сульфата и высушивается. Связывание конденсационной воды дает возможность проведения реакции без избытка альдегида.

Для получения поливинилбутирала Ушаков и Марков применяли поливинилацетат с вязкостью 2.4, 16 и 22 сп в виде 20%-х, 25%-х и 40%-х растворов в этиловом спирте. Чтобы выяснить влияние различной концентрации катализатора на скорость реакции омыления и ацеталирования, были проведены опыты в присутствии 2% и 4% серной кислоты. В процессе получения ацетала изучалась зависимость степени замещения от времени реакции и количества взятого альдегида. Для изучения кинетики реакции из реакционной массы отбирались через определенные промежутки времени пробы, продукт осаждался и анализировался.

Перед осаждением в воду реакционная масса разбавлялась метиловым или этиловым спиртом или ацетоном. Если в качестве исходного продукта служил поливинилацетат с вязкостью 2.4 сп, то разбавление могло быть доведено до 20%-й концентрации, считая на поливинилацетат, а при вязкости 15 сп до 6%-й. При указанном разбавлении поливинилбутираль осаждался в виде мелких волокон, легко превращающихся растиранием в ступке (после промывания и сушки) в чрезвычайно легкий белый порошок. Если осаждение вести из более концентрированных растворов, то продукт осаждается в виде кусков, промывание которых представляет большие трудности.

Продукт реакции подвергался анализу на содержание ацетильных и гидроксильных групп. Определение ацетильных групп производилось омылением спиртовым раствором едкого кали, а гидроксильных по методу Верлея. Данные некоторых опытов приведены в табл. 132. Для этих опытов был применен поливинилацетат с вязкостью 16 сп, концентрация его в этиловом спирте составляла 25%, количество воды в реакционной смеси 10%, количество масляного альдегида 1.5 мол. на 2 мол. поливинилацетата.

Таблица 132

## Получение поливинилбутирала в гомогенной среде

| Количество<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %<br>к общей<br>массе | сро-<br>дотолж-<br>нность<br>реакции,<br>час. | Состав ацетала, мол. % |                          |          |
|--|---|------------------------|--------------------------|----------|
|  |   | винилацетат            | поливинило-<br>вый спирт | бутираль |
| 4  | 6   | 44.9                   | 14.4                     | 40.7     |
| 4  | 12  | 14.1                   | 8.7                      | 77.2     |
| 4  | 18  | 11.3                   | 9.6                      | 79.1     |
| 4  | 24  | 10.38                  | 8.52                     | 81.10    |
| 2  | 12  | 48.17                  | 6.90                     | 44.93    |
| 2  | 18  | 34.37                  | 6.88                     | 58.75    |
| 2  | 24  | 16.66                  | 8.90                     | 74.44    |

Из приведенных данных следует, что степень замещения на ацеталь при постоянном количестве альдегида, зависит от количества катализатора и времени реакции. Изменение количества масляного альдегида показало, что при уменьшении количества альдегида (~50% от теоретического) наблюдается значительное снижение выхода.

Синтез поливинилбутирала из поливинилового спирта в среде смешивающихся с водой растворителей изучался также Ушаковым, Маневич и Крутько. \* Получение бутирала методом одновременного омыления и аце-

\* С. Ушаков, Д. Маневич и В. Крутько, Сб. трудов по синтетическим смолам и пластмассам, Госхимиздат, М.—Л., стр. 12 (1947).

ацетилирования, проводилось авторами в круглодонной колбе емкостью 10—600 мл с тремя тубусами — один для обратного холодильника и мешалки, другой для загрузки, третий для измерения температуры. Синтез ацеталираля осуществлялся следующим образом: в колбу загружалось 100 ч. сухого поливинилацетата, 400 ч. этилового спирта, 50 ч. воды (10% от веса реакционной массы) и 10 ч.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  удельного веса 1.84 (2% от веса реакционной массы).

Масляный альдегид брался из расчета 1 мол. альдегида на 2 мол. винилацетата. Реакция ацеталирования проводилась при температуре 62—65° при непрерывном перемешивании в течение 24 час.

По окончании ацеталирования реакционная масса разбавлялась ацетоном (разбавление можно производить также этиловым спиртом и др.).

В опытах с поливинилацетатом с вязкостью 2.4 сп разбавление производилось до концентрации 20%, при вязкости поливинилацетата 16 и 22.8 сп — до 10 и 8%. Разбавленная реакционная масса из капельной воронки наливалась по каплям в воду при сильном перемешивании. Образовавшийся бутираль осаждался в виде белых мелких волокон, отфильтровывался, промывался до нейтральной реакции и высушивался сначала на воздухе, а затем в сушильном шкафу до постоянного веса при температуре 50—60°. При использовании реакционной массы без предварительного разбавления наблюдается комкообразование продукта, что затрудняет промывку.

Для определения гидроксильных групп в бутирале применялся видоизмененный метод Верлея (ацетилирование уксусным ангидридом в присутствии пиридина). Ацетильные группы определялись методом омыления 0.5 н. спиртовым раствором едкого кали.

Для изучения влияния времени ацеталирования на степень замещения получаемого ацеталираля для реакции брался 20%-й спиртовой раствор поливинилацетата (с вязкостью 16 сп) и из реакционной массы через определенные промежутки времени отбиралась проба. Ацеталирование изучалось при температуре 60—61 и 65—67°. В этих условиях степень ацеталирования повышалась от 25 до 53% при продолжительности реакции до 10 час. и до 67—80% при 24—30 час. Содержание свободных ацетильных групп соответственно понижалось от 41—63 до 12—27%, содержание гидроксильных групп повышалось с 6—11 до 8—13% (первые цифры относятся к температуре 65—67° и концентрации поливинилацетата в растворе 25%, вторые цифры — к температуре 60—61° и концентрации 20%).

Таким образом, степень ацеталирования зависит как от длительности реакции, так и от температуры.

При введении в реакцию 10% воды получается более светлый продукт. Вода оказывает защитное действие, так как она понижает концентрацию кислоты и тем самым предотвращает осмоление высокополимерных продуктов. Кроме того, вода необходима для ускорения гидролиза, так как реакция ацеталирования протекает одновременно с омылением поливинилацетата. Степень замещения практически не зависит от вязкости исходного поливинилацетата.

Получение поливинилбутирала из поливинилацетата может быть осуществлено в растворе в соляной кислоте (Фр. п. 813303), для чего, например, 100 г поливинилацетата растворяется в смеси 150 г соляной кислоты (20°Вé) и 100 г воды. По достижении полного растворения понемногу прибавляется 45 г масляного альдегида. При этом происходит довольно бурная реакция. Нет надобности прибавлять масляный альдегид только после полного растворения поливинилацетата. При достаточно сильной мешалке

все ингредиенты могут быть введены в сферу реакции одновременно. Следует отметить, что в отличие от получения поливинилэтилаля ацеталирование масляным альдегидом в соляной кислоте идет настолько быстро даже на холоду, что поливинилбутираль начинает осаждаться (до разбавления раствора) в виде плотных комков, неизбежно увлекающих находящийся в растворе частично гидролизованный поливинилацетат. Консистенция выпадающего поливинилбутираля весьма затрудняет его промывку. Таким образом, процесс получения поливинилбутираля из поливинилацетата в соляной кислоте не является (в отличие от получения поливинилэтилаля) полностью гомогенным.

Выделение ацетала из реакционной массы при ацеталировании поливинилацетата в среде растворителей, смешивающихся с водой, представляет собой сложную задачу. Все патентные описания такого рода процессов явно или неявно предусматривают осуществление процесса выделения ацетала путем осаждения его из раствора при разведении водой с последующей отмывкой катализатора, других не вошедших в реакцию компонентов и побочных продуктов. В этом случае, имея в виду необходимость регенерирования растворителей, весьма важно установить минимальное количество воды, которая должна быть применена для осаждения ацетала, для того чтобы получить последний в мелкодисперсном состоянии, обеспечивающем возможность легкой отмывки. Следует также иметь в виду, что при регенерировании растворителей приходится иметь дело с многокомпонентной системой, состоящей, например, при получении поливинилэтилаля в спиртовой среде из: а) спирта, в) воды, в) уксусной кислоты; г) уксусного альдегида, д) этилацетата (не считая катализатора). Для изучения процесса осаждения (Ушаков, Марков и др.) реакционная масса, после получения ацетала из поливинилацетата с вязкостью 2.4 сп. в которой концентрация полимера составляла ~20%, была подвергнута обработке путем выливания в различное количество воды. Было установлено, что при применении воды в количестве до 3 вес. ч. на 1 вес. ч. реакционной смеси ацеталь выпадает в виде плотных кусков, трудно поддающихся отмывке.

При применении большего количества воды (3—10 вес. ч. на 1 вес. ч. реакционной смеси) ацеталь выпадает в виде порошка, тем более дисперсного, чем большее количество воды применено для его осаждения. Выход ацетала во всех случаях составлял ~95% от теоретического. Таким образом, даже при минимальном количестве воды, примененной для осаждения ацетала из реакционной смеси, количество подлежащей регенерации смеси растворителей составляет 15—20 вес. ч. на 1 вес. ч. ацетала.

Заслуживает внимания предложение (Амер. п. 2202481), касающееся выделения ацетала в форме мелкого порошка путем разбрызгивания разведенного метанолом раствора и приведения получаемых мелких капель в соприкосновение с тонкой струей нерастворителя (водой), смешивающегося с растворителем. Такое распыление раствора ацетала, видимо, может быть осуществлено и непосредственно в водную осадительную ванну. Описанный в работе Ушакова и Итенберга \* метод выделения ацетала, сводящийся к прибавлению к предварительно нейтрализованной реакционной массе поваренной соли, перемешиванию, отгонке летучих растворителей и отмывке полученного при этом сухого остатка (ацеталь—соль) водой, дает возможность получить ацеталь в виде тонкого порошка и осу-

\* С. Ушаков и А. Итенберг, ЖПХ, 12, 862 (1939).

шествовать регенерацию растворителей с большой легкостью (без разбавления их водой).

Этот процесс осуществляется, например (С. Ушаков и А. Итенберг, Авт. свид. СССР 53915), следующим образом: 100 г раствора (содержащего 15 г сухого ацетала), полученного при совместном омылении и ацеталировании поливинилацетата в спиртовой среде в присутствии соляной кислоты, нейтрализуется бикарбонатом натрия и затем смешивается с 60 г поваренной соли. После отгонки летучих частей и сушки полученную массу измельчают и промывают путем четырехкратного взбалтывания с 300 мл воды, отфильтровывают и подвергают сушке при 90—100°. Полученный таким образом поливинилэтилаль свободен от содержания электролитов. Аналогичным образом производится выделение из реакционного раствора поливинилбутирала. Указанная операция с удобством может быть выполнена в вакуум-мешалке-мельчителе Вернера—Пфлейдерера, причем отгонка летучих частей осуществляется под вакуумом при перемешивании массы, после чего водная промывка производится в этом же аппарате.

Методика выделения ацетала этим способом и минимальное количество соли, необходимое для получения продукта в виде тонкого порошка, были уточнены соответствующими экспериментами для исходных поливинилацетатов с вязкостью 2.4 и 16 сп. Реакционная масса, содержащая около 40% полимера, считая на поливинилацетат (2.4 сп), нейтрализовалась концентрированным водным раствором углекислой соды (рассчитанным по кислотности массы) и смешивалась в мешалке типа Вернера—Пфлейдерера с различным (в отдельных опытах) количеством поваренной соли. После удаления растворителя путем его отгонки остаток тщательно измельчался и в виде сухого мелкого порошка размешивался с холодной водой. Выделившийся ацеталь отфильтровывался и промывался до исчезновения в промывной воде реакции на ионы хлора.

Было установлено, что для того чтобы ацеталь после растворения соли выпадал в виде мелкого порошка, необходимо вводить соль в количестве 1—3 г на 1 г реакционной массы. При введении меньшего количества соли дисперсность ацетала уменьшается, а при 0.5 г соли на 1 г реакционной массы ацеталь после отгонки растворителей плохо поддается измельчению и выпадает при растворении смеси в воде в виде плотных кусков. Отмывка таких кусков от остатков соли и других примесей крайне затруднительна.

Таким образом, при выделении из реакционной смеси ацетала (полученного из поливинилацетата с вязкостью 2.4 сп) необходимо применять не менее 1 г соли на 1 г реакционной смеси (или 4—5 г на 1 г полученного ацетала). При выделении ацетала, полученного из поливинилового спирта с вязкостью 16 сп, необходимо применять реакционную смесь с меньшим содержанием полимера (около 25%, считая на поливинилацетат).

Для выделения ацетала в виде мелких волокон (в таком виде продукт легко отмывается) достаточно брать 1 г поваренной соли на 1 г реакционной массы. Были также проведены опыты по выделению ацетала без предварительной нейтрализации реакционной массы. В табл. 133 приведены некоторые данные, характеризующие свойства ацетала, выделенного из реакционной массы описанным способом (при вязкости исходного поливинилацетата 2.4 сп).

Таким образом, при обработке ацетала без предварительной нейтрализации реакционной массы наблюдается уменьшение выхода продукта и повышение содержания свободных гидроксильных групп (за счет уменьшения степени ацеталирования), что может быть объяснено нестойкостью ацеталей к воздействию разбавленных минеральных кислот. По сравнению

Таблица 135

**Состав ацеталей поливинилового спирта, выделенных из реакционной среды различными методами**

| Метод выделения ацеталей  | Состав ацеталей, % |                      |           | Выход, % от теории |
|---|--------------------|----------------------|-----------|--------------------|
|   | ацетильные группы  | гидроксильные группы | зольность |                    |
| Осаждение в воду после разбавления реакционной массы ацетоном до содержания полимера 20%, считая на поливинилацетат . . . | 1.00               | 2.66                 | 0.04      | 97.5               |
| С поваренной солью после нейтрализации реакционной массы содой . . . . .  | 1.28               | 2.47                 | 0.26      | 97.6               |
| С поваренной солью без нейтрализации реакционной массы . . . . .  | 1.40               | 4.23                 | 0.28      | 71                 |

с продуктом, полученным путем осаждения водой, наблюдается также некоторое повышение зольности.

**Ацеталирование в присутствии растворителей, не смешивающихся с водой**

Применение растворителей, не смешивающихся с водой, имеет то преимущество, что дает возможность осуществить выделение ацеталей из реакционной смеси путем отгонки этих растворителей с паром. При этом существенным образом облегчается регенерация растворителей, сокращается в несколько раз их объем и уменьшается число компонентов реакционной смеси. Не смешивающиеся с водой растворители (толуол, бутилацетат, хлористый метилен и др.) могут быть использованы в качестве среды для получения практически всех ацеталей, однако для некоторых из них эта методика оказывается лишь ограниченно применимой (например, для поливинилформаль в связи с его плохой растворимостью в таких растворителях). Типичным является применение не смешивающихся с водой растворителей для получения поливинилацетата и поливинилбутираля. Для получения поливинилэтиляля 100 г поливинилацетата (вязкость 50 сп) растворяются в 75 г бутилового спирта и 110 г бутилацетата. Затем добавляется 33 г паральдегида, 13.6 г концентрированной серной кислоты и 11.6 г воды. Реакция ведется при перемешивании смеси, при температуре 50° в течение 10 час. Кислый катализатор нейтрализуется аммиаком, после чего растворители подвергаются отгонке с паром. Выделившийся ацеталь промывается для удаления солей и высушивается. Степень ацеталирования полученного таким образом продукта составляет ~87%.

По другому примеру (Герм. п. 664648), поливинилацетат (вязкость 15 сп) растворяют в смеси 65 вес. ч. бутилацетата и 35 вес. ч. бутилового спирта, так что раствор содержит 35 ч. по весу поливинилацетата в 100 ч. раствора. К 1000 мл этого раствора прибавляют 4.2 мл серной кислоты (95%-й), затем 16.8 мл воды и 93 мл ацетальдегида. Смесь нагревается в течение 8—9 час. при непрерывном перемешивании с обратным холодильником.

После нейтрализации кислоты, отгонки растворителя, который теперь содержит большую часть уксусной кислоты, освобожденной во время омыления в виде бутилацетата, продукт реакции подвергается промывке и сушке.

Указывается, что бутиловый спирт и вода оказывают определенное влияние на окраску ацетала и степень его замещения.\* Если применять спирт в количестве, большем, чем эквивалентное по введенному в реакцию альдегиду, то степень ацеталирования понижается. В случае же введения в реакционную смесь спирта в количестве, меньшем половины эквивалента по альдегиду, ацеталь окрашивается в желтый цвет. При введении воды в количестве больше 8% (считая на исходный раствор поливинилацетата) нарушается гомогенность смеси. При количестве воды меньше 1% также наблюдается окрашивание ацетала. Окрашивание появляется также при введении в реакцию больше 10% серной кислоты (считая на исходный раствор поливинилацетата). Окраска продукта и водостойкость улучшаются при обработке его во время реакции (в минеральной кислоте) хлором или гипохлоритом (Фр. п. 895992). Например, 450 г поливинилацетата (средней вязкости), 900 г HCl и 450 г воды перемешиваются в течение 24 час. Затем добавляется паральдегид (225 г), и через перемешиваемый раствор пропускается хлор до тех пор, пока вес реакционной массы не увеличивается на 145 г. На это требуется около 5 час. Затем ацеталь осаждается водой, промывается и сушится. Получается продукт совершенно белого цвета, содержащий около 1% Cl и дающий прозрачные, бесцветные растворы. Он абсорбирует только 2,1% воды за 24 часа в противоположность ацеталу, приготовленному в отсутствие Cl, который абсорбирует 7,7% воды.

Поливинилбутираль получается, например, следующим образом (Герм. п. 638814; Амер. п. 2044730): поливинилацетат (175 г), катализатор (1 г фосфорной кислоты) и масляный альдегид (72 г) смешиваются с растворителем (250 г хлористого метилена и 200 г бутилового спирта). Реакция ведется при кипении смеси. Выделяющиеся пары конденсируются, и хлористый метилен и альдегид отделяются от воды и возвращаются в реакцию. Реакция заканчивается, когда отогналось 18 г воды. После промывки водой полученного раствора поливинилбутираля растворители (метиленхлорид, бутиловый спирт и образовавшийся бутилацетат) отгоняются с паром. При реакции с масляным альдегидом в безводной среде с применением метиленхлорида, бензола и других определение количества выделившейся воды может служить для контроля степени ацеталирования (Брит. п. 403750).

Применение не смешивающихся с водой растворителей дает возможность уменьшить количество альдегида по сравнению с процессом в среде смешивающихся с водой растворителей для достижения той же степени ацеталирования. Указывается также, что связывание воды, выделившейся в процессе ацеталирования, может осуществляться путем введения в реакционную смесь гигроскопических веществ.

Разновидностью процесса ацеталирования в среде не смешивающихся с водой растворителей является использование для этой цели летучих жидкостей, находящихся при обычном давлении и температуре в газообразном состоянии, но способных сжижаться при обычной температуре под давлением. К таким сжижающимся под давлением растворителям относятся хлористый метил и хлористый этил, диметиловый эфир, окись этилена, сернистый газ и др. Сернистый газ отличается тем, что он наряду с выполнением функции растворителя оказывает также на реакцию ацеталирования и каталитическое воздействие, вследствие чего отпадает необходимость введения посторонних катализаторов (Герм. п. 651877). В этом

\* Berthsen, Rev. Gen. Mat. Plast. № 8, 210 (1938).



случае реакция ведется под давлением. По завершении процесса растворитель улетучивается при устранении повышенного давления и может быть легко регенерирован. Ацеталь при этом получается в виде порошка или пористой массы. Указанная методика хотя и описывается в применении к поливинилацетату, однако наиболее характерна для ацеталирования изолированного поливинилового спирта.

#### ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАЛЕЙ ИЗ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Использование для реакции с альдегидами изолированного поливинилового спирта имеет принципиальные преимущества перед процессом, в котором совмещаются омыление поливинилацетата (или другого сложного поливинилового эфира) и ацеталирование получающегося поливинилового спирта. Большинство опубликованных (главным образом патентных) материалов относится именно к ацеталированию изолированного поливинилового спирта. При одновременном омылении и ацеталировании возможность регулирования состава ацеталей в отношении содержания ацетильных групп затруднена, так как процессы идут практически одновременно и соотношение ацетальных, гидроксильных и ацетильных групп в поливинилацетате определяется достижением равновесия в системе. Для регулирования (в определенных пределах) соотношения между гидроксильными и ацетильными группами можно использовать введение в реакцию гидроксилсодержащих (спирт, вода) или сложноэфирных (этилацетат) растворителей.

В отдельных случаях реакция может не доводиться до состояния равновесия. При ацеталировании изолированного поливинилового спирта можно более точно регулировать соотношение функциональных групп в цепи поливинилацетала и в случае необходимости получать продукты, практически не содержащие ацетильных групп. Особо важную роль играет возможность «гетерогенного» ацеталирования поливинилового спирта при использовании в качестве растворителя воды, в которой поливиниловый спирт растворим. По мере протекания реакции с альдегидами образующийся поливинилацеталь делается не растворимым в воде и выпадает (при определенной степени ацеталирования) из раствора.

При особых условиях проведения реакции продукт может быть получен в дисперсном состоянии, что обеспечивает дальнейшее ацеталирование в гетерогенной среде, до получения необходимой степени замещения. Выделение поливинилацетала в этом случае сводится к простому отфильтровыванию и отмывке продукта. Таким образом отпадают сложные и экономически невыгодные операции осаждения поливинилацетала из реакционного раствора и регенерации большого количества многокомпонентной смеси растворителей, неизбежные при обычном процессе одновременного омыления поливинилацетата и ацеталирования. Поливиниловый спирт может ацеталироваться и в гомогенной среде. В этом случае в зависимости от природы растворителя реакция может начинаться и завершаться в гомогенной среде, если и поливиниловый спирт, и поливинилацеталь растворимы в примененном растворителе, например в уксусной кислоте, или же реакция начинается в гетерогенной среде в растворителе (обычно спирт), в котором поливиниловый спирт не растворим. По мере ацеталирования частиц взмученного в растворителе порошкообразного поливинилового спирта последний начинает растворяться и реакция завершается в гомогенной среде.

При гомогенном ацеталировании поливинилового спирта сохраняются преимущества процесса, связанные с возможностью более точного регулирования соотношения различных функциональных групп в цепи полимера, но полностью утрачивается преимущество в отношении техники выделения поливинилацетата из реакционной смеси, достигаемое при гетерогенном процессе (в водном растворе). Вследствие этого гомогенное ацеталирование поливинилового спирта играет подчиненную роль. В зависимости от характера процесса ацеталирования поливинилового спирта предлагается применять в качестве растворителя воду (Фр. п. 699676), минеральные (Герм. п. 577931) (в 36%-й HCl и 60%-й H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> растворяется не только поливиниловый спирт, но и его ацетали) и органические кислоты и в том числе уксусную и муравьиную (Брит. п. 454691, 437368; Фр. п. 769010, 792661), органические растворители (Герм. п. 551968, 653221; Швейц. п. 157937, 191139, 191140) и жидкую сернистую кислоту (Герм. п. 651877). В качестве катализатора используются в общем те же вещества, что и в процессах, исходящих из поливинилацетата, однако отсутствие необходимости проводить омыление поливинилацетата расширяет возможный ассортимент (в сторону использования менее сильно диссоциированных органических кислот).

#### Гомогенное ацеталирование

Поливинилформаль получается из поливинилового спирта в гомогенной среде, с использованием органических растворителей, а также органических и минеральных кислот. Не растворимый в воде, но растворимый в некоторых органических растворителях поливинилформаль получается (Швейц. п. 157937) путем конденсации поливинилового спирта с формальдегидом в присутствии органических растворителей.

Например, 22 г поливинилового спирта, содержащего следы сильных кислот, смешивают с 150 г метанола и к смеси добавляют раствор 11 г параформальдегида в метаноле. После нагревания в течение часа до 70° реакция заканчивается, и перешедший в раствор продукт осаждается водой и высушивается. Следует отметить, что ацеталирование поливинилового спирта формальдегидом в спиртовой среде может иметь самое ограниченное применение, так как поливинилформаль растворим в спирто-водных смесях только при строго фиксированной степени замещения.

Ацеталирование в серной кислоте осуществляется следующим образом (Герм. п. 683165): 100 г поливинилового спирта растворяется в охлажденной смеси 1000 г 60%-й серной кислоты и 1000 г 30%-го формалина, и полученный раствор выдерживается в течение 10 час. при постоянном охлаждении и перемешивании. Осаждение поливинилформалья достигается при разбавлении реакционного раствора ледяной водой. По другой прописи (Фр. п. 695300), 100 г поливинилового спирта растворяют в 750 г 70%-й серной кислоты и прибавляют 100 г триоксиметилена. Полученный вязкий раствор перемешивают в течение 6 час. при температуре 10–20° (при охлаждении) и затем выливают в ледяную воду, причем продукт конденсации осаждается в виде белых волокнистых хлопьев. После промывки для удаления серной кислоты и избыточного формальдегида полученный поливинилформаль подвергается сушке. Аналогичным образом может быть проведена реакция и в среде соляной кислоты. В зависимости от концентрации HCl реакция является или полностью гомогенной, или (при достижении той или иной глубины ацеталирования) наблюдаются различные степени коагуляции продукта. Поливиниловый спирт и поливинилформаль полностью растворяются в соляной кислоте (36%-й).

Получение поливинилформаль в уксусной кислоте осуществляется, например, следующим образом: \* 100 г поливинилового спирта растворяется в 1000 г уксусной кислоты (62 %-й) при перемешивании при температуре 60°. Полученный раствор охлаждается до 15.6°, и к нему добавляется 34 г формальдегида (в виде формалина) и 16.5 г серной кислоты в 425 г ледяной уксусной кислоты. Смесь тщательно перемешивается, и температура повышается до 80°. По завершении реакции смесь разбавляется водой, поливинилформаль выпадает из раствора, отфильтровывается и несколько раз промывается водой до удаления кислоты. К преимуществу процесса относится однообразие размеров частиц формаль и отсутствие тенденции к агломерации. Существенным недостатком процесса является необходимость рекуперации большого количества разведенной уксусной кислоты. Указывается, \*\* что ацеталирование поливинилового спирта формальдегидом в уксусной кислоте протекает более быстро и до более высокой степени замещения, чем в воде. Например, формаль со степенью замещения 74.5 % получался следующим образом: смесь из 10 г поливинилового спирта, 9 г формальдегида, 107.4 г уксусной кислоты (94.9 %-й) и 0.17 г HCl подвергалась обработке при температуре 60° в течение 3 час. Поливинилформаль осаждался при разведении реакционной смеси водой. Указывается, что в качестве катализатора в этом случае вместо соляной кислоты может быть применен  $\text{CaCl}_2$ . Для того чтобы регулировать соотношение функциональных групп в поливинилформале, следует соответственным образом изменять состав ацеталирующей ванны (Фр. п. 1032275). \*\*\* Для увеличения содержания ацетальных групп в поливинилформале увеличивают количество уксусной кислоты в ацеталирующей ванне, а для их уменьшения увеличивают содержание соляной кислоты.

Муравьиная кислота также может быть применена в качестве растворителя в процессе ацеталирования поливинилового спирта. Например (Пат. ФРГ 912506), триоксиметилен растворяется в горячей муравьиной кислоте и к полученному раствору добавляется поливиниловый спирт. После дальнейшего добавления муравьиной кислоты смесь кипит в течение 10 час. и образовавшийся ацеталь экстрагируется из смеси метанолом. Полимер имеет волокнистую структуру. Аналогичным образом могут быть применены масляная и молочная кислоты.

Ацеталирование поливинилового спирта в среде муравьиной кислоты изучали Ушаков и Гавурина. В качестве исходного сырья был применен поливиниловый спирт, полученный гидролизом поливинилацетата в присутствии серной кислоты. Омыленный продукт содержал 2—4 вес. % ацетатных групп и имел молекулярный вес 16—18 000 (определявшийся вискозиметрически при  $K=2 \cdot 10^{-4}$ ). Вводимый в реакцию формальдегид применялся в виде водного раствора 22.5 %-й (вес.) концентрации.

Реакционной средой служила муравьиная кислота различной концентрации. Предварительными экспериментами была проверена способность поливинилформаль растворяться в муравьиной кислоте различных концентраций. Было установлено, что поливинилформаль (со степенью ацеталирования 75—85 мол. %) растворяется в муравьиной кислоте при концентрации ее выше 50 % при комнатной температуре и выше 45 % при нагреве до 50—60°. Минимальная концентрация муравьиной кислоты, применявшаяся при ацеталировании, была принята несколько выше найденного

\* Platzer, Mod. Plast., 28, № 10, 142 (1951).

\*\* Jamada, Kato, Chem. High. Polymers (Japan), 6, 293 (1949).

\*\*\* Alexander, Chimie et Industrie, 72, 487 (1954).

порога растворимости на холоду, а именно 55%. Предварительные опыты показали, что процесс ацеталирования формальдегидом в муравьинокислой среде протекает в отсутствие катализатора. Реакция проводилась в запаянных ампулах. По окончании реакции раствор, содержащийся в ампулах, по каплям выливался в воду при энергичном перемешивании. Продукт ацеталирования выпадал в виде белых хлопьев, затем тщательно промывался водой, высушивался в вакууме и подвергался анализу. Определялось кислотное число и содержание формиатных и гидроксильных групп. Кислотное число определялось титрованием раствора поливинилформалия в 60%-м спирте 0.1 н. водным раствором едкого натра. Анализ на содержание формиатных групп производился омылением (0.1 н. водным раствором едкого натра) предварительно нейтрализованного раствора поливинилформалия. Определение гидроксильных групп производилось фталированием их в пиридиновом растворе. По весовому содержанию формиатных и гидроксильных групп рассчитывалось молярное содержание всех функциональных групп (ацетальных, эфирных и гидроксильных) в молекуле поливинилформалия.

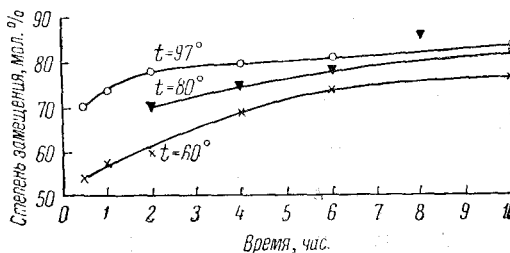


Рис. 66. Зависимость скорости реакции ацеталирования от температуры (при 0.5 мол.  $\text{CH}_2\text{O}$ ).

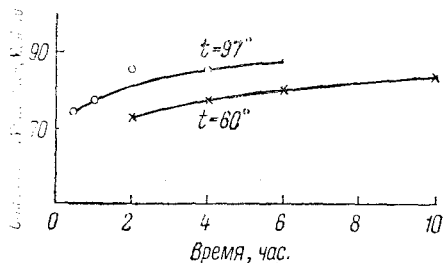


Рис. 67. Зависимость скорости реакции ацеталирования от температуры (при 0.75 мол.  $\text{CH}_2\text{O}$ ).

Изучалось влияние следующих основных факторов на течение реакции:

- соотношения основных реагирующих компонентов — поливинилового спирта и формальдегида;
- концентрации муравьиной кислоты;
- температуры реакции.

Концентрация поливинилового спирта в реакционных растворах оставалась во всех опытах постоянной и равной 10 вес. %.

Опыты по изучению влияния температуры на скорость реакции ацеталирования проводились при температуре 60, 80 и 97°.

Концентрация муравьиной кислоты составляла 55%. Количество формальдегида в одной серии опытов соответствовало эквимолекулярным соотношениям (0.5 мол. на 1 мол. поливинилового спирта) и в другой серии опытов соответствовала 1.5-кратному избытку.

Результаты этих опытов представлены на рис. 66 и 67.

С повышением температуры скорость ацеталирования возрастает, особенно в первые часы реакции. Однако при длительности процесса 10 час. продукты реакции уже мало отличаются друг от друга по степени ацеталирования, которая колеблется в сравнительно узких пределах 76—82 мол. % для эквимолекулярных соотношений и 83—87 мол. % для 1.5-кратного избытка.

При комнатной температуре примерно та же степень ацеталирования достигается через 15—18 суток.

Увеличение количества формальдегида приводит к некоторому ускорению процесса ацеталирования. Однако и в этом случае пределы колебаний в содержании ацетальных групп в конечных продуктах реакции невелики. Влияние концентрации кислоты на реакцию ацеталирования

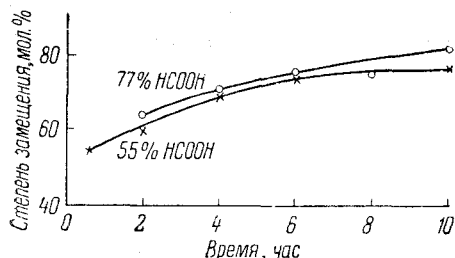


Рис. 68. Зависимость скорости реакции ацеталирования от концентрации HCOOH (при 0.5 мол.  $\text{CH}_2\text{O}$  и температуре  $60^\circ$ )

проверялось для трех концентраций кислоты: 55, 77 и 87%. Ацеталирование проводилось при эквимолекулярном соотношении поливинилового спирта и формальдегида. В опытах с 87%-й муравьиной кислотой продукты реакции в процессе промывок сильно разбухали и приобретали гелеобразную консистенцию. Дальнейшие манипуляции с этими образцами были затруднены, так как они не смогли быть окончательно отмыты и проанализированы. Результаты данной серии опытов представлены на рис. 68.

Изменение концентрации муравьиной кислоты в указанных пределах почти не сказывается на степени ацеталирования продуктов. Обе кривые почти полностью совпадают на всем протяжении.

Увеличение концентрации муравьиной кислоты влияет в основном на содержание формиатных групп в продуктах реакции, что иллюстрируется данными табл. 134 и 135.

Таблица 134

Реакция ацеталирования в 55%-й муравьиной кислоте

| Длительность реакции, час. | Содержание функциональных групп, мол. % |       |      | Выход ацетата, % |
|----------------------------|---|-------|------|------------------|
|                            | ацетальные                              | НСОО— | —ОН  |                  |
| 0.5                        | 54.55                                   | 7.25  | 39.2 | 98.2             |
| 1.0                        | 58.3                                    | 5.7   | 36.0 | 100.2            |
| 2.0                        | 60.3                                    | 3.6   | 36.1 | 99.6             |
| 6.0                        | 74.1                                    | 1.3   | 24.6 | 95.0             |
| 10.0                       | 76.4                                    | 1.2   | 22.5 | 105.3            |

Таблица 135

Реакция ацеталирования в 77%-й муравьиной кислоте

| Длительность реакции, час. | Содержание функциональных групп, мол. % |       |      | Выход ацетата, % |
|----------------------------|---|-------|------|------------------|
|                            | ацетальные                              | НСОО— | —ОН  |                  |
| 2.0                        | 64.3                                    | 17.7  | 18.0 | 91.4             |
| 6.0                        | 73.8                                    | 15.1  | 11.1 | 96.8             |
| 10.0                       | 81.4                                    | 10.8  | 7.9  | 96.1             |

Сопоставление данных табл. 134 и 135 свидетельствует о том, что в условиях опытов наряду с реакцией ацеталирования протекает также реак-

ция формилирования поливинилового спирта, значительно ускоряющаяся с повышением температуры. Увеличение содержания эфирных групп (при указанных концентрациях муравьиной кислоты) идет за счет уменьшения содержания гидроксильных групп, степень же ацеталирования в обоих случаях остается примерно одинаковой на всем протяжении реакции.

Поливинилэтилалъ получается из поливинилового спирта в присутствии органических растворителей (как смешивающихся с водой, так и не смешивающихся) значительно легче, чем поливинилформаль, вследствие хорошей растворимости поливинилэтилала в органических растворителях. Обычными катализаторами являются соляная и серная кислоты, а также муравьиная кислота (которая или непосредственно добавляется в реакционную смесь, или вводится в качестве обычной примеси к формалину).

При применении смешивающихся с водой растворителей (спирт) процесс осуществляется аналогично тому, который был описан выше для поливинилформала. Хорошая растворимость поливинилэтилала дает возможность получить гомогенный раствор ацетала для широких пределов степени ацеталирования продукта. Данные некоторых опытов\* по получению поливинилэтилала из поливинилового спирта приведены в табл. 136.

Таблица 136

## Ацеталирование поливинилового спирта в гомогенной среде

| Содержание ацетильных групп в поливинилом спирте, % (из поливинилацетата с вязкостью 2,4 сп) | Условия ацеталирования |   |                |                                   | Данные анализа                 |                                   |   |
|--|------------------------|---|----------------|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|---|
|  | катализатор            | количество катализатора, в % к поливинилому спирту + растворитель | растворитель   | длительность ацеталирования, час. | количество ацетильных групп, % | количество гидроксильных групп, % | Степень замещения, % считая на ацеталь, % |
| 3.0  | Серная кислота         | 1   | Этиловый спирт | 10                                | 0.83                           | 3.62                              | 80.9                                      |
| 3.0  | То же                  | 4   | То же          | 10                                | 0                              | 3.73                              | 83.0                                      |
| 3.0  | Соляная кислота        | 1   | » »            | 10                                | 0.55                           | 3.08                              | 83.9                                      |
| 5.3  | Серная кислота         | 1   | » »            | 3                                 | 2.64                           | 3.26                              | 78.2                                      |
| 5.3  | То же                  | 1   | » »            | 5                                 | 2.33                           | 2.90                              | 80.2                                      |
| 5.3  | » »                    | 1   | » »            | 10                                | 1.34                           | 2.90                              | 82.8                                      |
| 5.3  | » »                    | 1   | » »            | 15                                | 1.31                           | 2.71                              | 83.5                                      |
| 5.3  | Соляная кислота        | 1   | » »            | 5                                 | 3.46                           | 2.57                              | 78.8                                      |
| 5.3  | То же                  | 1   | » »            | 10                                | 2.07                           | 2.48                              | 82.6                                      |
| 5.3  | » »                    | 1   | » »            | 15                                | 1.44                           | 2.30                              | 85.3                                      |

Таким образом, гомогенное ацеталирование поливинилового спирта в среде органических растворителей позволяет получить ацеталь высокой степени замещения (по сравнению с таковым, полученным из поливинил-ацетата) с небольшим содержанием ацетильных групп. Длина основной молекулы полимера в процессе ацеталирования в приведенных опытах

\* С. Ушаков, И. Марков, Е. Чилина, Журн. хим. пром., № 12, 19 (1941).

практически не претерпевает изменений, что было показано авторами путем изучения изменения вязкости разведенных растворов ацеталей, остающейся постоянной независимо от увеличения степени ацеталирования. Наблюдавшееся увеличение вязкости концентрированных растворов может быть объяснено увеличением содержания (по мере повышения степени ацеталирования) полярных ОН-групп и увеличения в связи с этим сил межмолекулярного взаимодействия.

Для получения поливинилэтилала из поливинилового спирта в среде минеральных кислот могут быть использованы серная и соляная кислоты, в которых растворимы поливиниловый спирт и поливинилэтилаль. Синтез осуществляется аналогично таковому, описанному выше для поливинилформала. При применении концентрированной соляной кислоты (не меньше 35%) и серной не ниже 60% и поливиниловый спирт, и получаемый из него поливинилэтилаль растворимы в реакционной среде. Недостатком метода является трудность отмывки поливинилэтилала от кислоты после осаждения его из раствора при добавлении воды. Ацеталирование поливинилового спирта ацетальдегидом может быть выполнено и в среде уксусной или муравьиной кислоты (указания на это обстоятельство имеются в ряде приведенных выше патентов, описывающих ацеталирование поливинилового спирта различными альдегидами). Однако для поливинилэтилала этот процесс не имеет преимуществ в связи с возможностью использования таких более дешевых и не корродирующих растворителей, как например спирты (что практически невозможно для поливинилформала).

Типичный процесс получения поливинилэтилала в не смешивающемся с водой растворителе осуществляется, например, следующим образом (Герм. п. 638814). Смесь из 88 г поливинилового спирта, 300 г метиленхлорида, 44 г ацетальдегида и 0.2 г фосфорной кислоты (85%-й) нагревают до кипения под обратным холодильником при перемешивании. Процесс регулируется таким образом, что отгоняется смесь, содержащая метиленхлорид и воду, а в начале процесса также небольшое количество ацетальдегида. Дистиллят собирается в U-образную трубку, где происходит его расслоение. Метиленхлорид, а также растворенный в нем ацетальдегид снова возвращаются в реактор. После отгонки примерно 18 г воды реакция заканчивается.

Раствор продукта реакции в метиленхлориде промывается водой, после чего метиленхлорид отгоняется водяным паром. В остатке получается белая твердая масса поливинилэтилала. Удаление растворителей при этом, однако, является затруднительным вследствие вязкости продукта. Это затруднение можно преодолеть путем перевода раствора ацетала в водную эмульсию, из которой растворитель удаляется при отгонке с паром значительно легче и полнее. При этом не только полностью удаляется растворитель, но и ацеталь получается не в виде компактной массы, а в виде тонкого дисперсного порошка. В качестве эмульгатора могут применяться мыла, алкилированные или аралкилированные нафталиновые сульфокислоты и др. Например (Герм. п. 651879), 44 г поливинилового спирта размешивают с 360 г метиленхлорида, добавляют 22 г ацетальдегида и несколько капель концентрированной соляной кислоты в качестве катализатора. Смесь нагревается при размешивании до кипения и образующаяся при реакции вода, как и в предыдущем случае, удаляется путем азеотропной дистилляции. Образовавшийся поливинилэтилаль растворяется в метиленхлориде. Реакция заканчивается через 24 часа. После этого 240 г раствора ацетала в метиленхлориде выливается тонкой струей

при энергичном перемешивании в раствор 2.4 г изобутилнафталинсульфокислого натрия и 0.24 г углекислой соды в 240 г воды. При этом образуется тонкая эмульсия, из которой растворитель легко удаляется при пропускании водяного пара. После охлаждения диспергированный в воде ацеталь отфильтровывается и промывается. Ацеталь получается при этом в виде тонкого порошка. Процесс может быть выполнен аналогичным образом и с применением других не смешивающихся с водой растворителей (четырёххлористого углерода, бутилацетата и др.). Предлагается, например (Герм. п. 737630), 45 г поливинилового спирта смешать с 300 г уайт-спирита. Смесь подкисляют 1.2 г серной кислоты, добавляют 30 г ацетальдегида и нагревают реакционную массу при перемешивании до 70—80° в течение  $\frac{1}{2}$  часа.

Продукт реакции осаждается водой, осадок промывается для удаления кислоты и высушивается в вакууме. Могут быть также применены растворители, находящиеся при обычных условиях (температуры и давления) в газовой фазе (диэтиловый эфир, сернистый ангидрид и др.). Имеет некоторое значение процесс получения поливинилэтиляла в среде жидкого  $\text{SO}_2$ . В этом случае конденсацию проводят в жидкой сернистой кислоте при перемешивании в автоклаве, причем поливиниловый спирт образует суспензию в 5—6-кратном количестве  $\text{SO}_2$ . Добавляется теоретически необходимое количество ацетальдегида и около 1—3% (по расчету на поливиниловый спирт) концентрированной  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Суспензия при перемешивании нагревается до 40—50°. Максимальное давление составляет 8—10 изб. ат. Через 16—20 час. реакция заканчивается и образовавшийся поливинилэтиляль растворяется в сернистой кислоте. Этот раствор при 40° под собственным давлением пропускается через нижний сливной штуцер автоклава в приблизительно 10-кратное количество воды, перемешиваемой при комнатной температуре. В этих условиях  $\text{SO}_2$  испаряется и ацеталь выпадает в форме хлопьев. Ацеталирование в среде  $\text{SO}_2$  может проводиться и без постороннего катализатора, однако протекает в этом случае значительно медленнее.

Поливинилбутираль может быть получен из поливинилового спирта в среде смешивающихся и не смешивающихся с водой органических растворителей (в том числе находящихся при атмосферном давлении и обычной температуре в газовой фазе), минеральных и органических кислот. Процесс с использованием смешивающихся с водой органических растворителей (преимущественно спиртов) осуществляется таким же образом, как и для поливинилформалья и этиляля.

Для получения поливинилбутираля с 65—80% бутираля \* 100 ч. поливинилового спирта суспендируется при перемешивании в абсолютном метаноле. К суспензии добавляется 4 ч. серной кислоты (50%-й) и 72 ч. масляного альдегида. Температура поддерживается между 21—32°. Образовавшийся при конденсации бутираль растворяется в метаноле. Конечный продукт осаждается добавлением 30%-го метанола. Последний предпочитается чистой воде во избежание образования комков. Готовый продукт представляет собой мелкозернистый порошок и может быть отмыт от кислоты и высушен обычным способом. Предел растворимости поливинилового спирта для смеси метанола и воды (65 : 35) составляет 10%. В разбавленном метаноле образовавшийся бутираль осаждается, и реакция, таким образом, завершается в гетерогенной среде. Время осаждения и степень ацеталирования уменьшаются с разбавлением метанола (рис. 69).

\* Platzer, Mod. Plast., 28, № 10, 142 (1951).



Растворимость и степень ацеталирования увеличиваются с повышением температуры. Вместо метанола аналогичным образом может быть использован этиловый спирт.

Получение поливинилбутирала в среде минеральных кислот может быть осуществлено обычным методом (растворение поливинилового спирта в серной или соляной кислоте на холоду, добавка масляного альдегида, осаждение поливинилбутирала по завершении реакции путем разбавления реакционной массы водой). Реакция между поливиниловым спиртом и масляным альдегидом протекает весьма бурно и требует применения охлаждения. Принципиальные недостатки этого метода (трудность от-

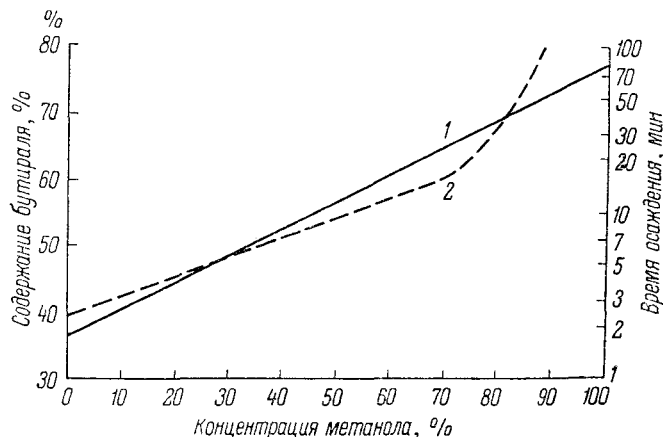


Рис. 69. Ацеталирование поливинилового спирта в среде метанола.

1 — содержание бутирала; 2 — время осаждения.

мывки бутирала от сильных минеральных кислот и др.) делают его мало применимым.

Ацеталирование поливинилового спирта масляным альдегидом в среде органических кислот (преимущественно уксусной) дает более благоприятные результаты. Процесс осуществляется аналогично процессу, описанному для поливинилформала.

Ввиду большей активности масляного альдегида реакция ведется при меньшей температуре (15—30°). Поливинилбутираль почти одинаковой степени замещения на бутираль образуется в растворах уксусной кислоты различной концентрации — от 5 до 70%. В этом отношении влияние изменения концентрации уксусной кислоты резко отличается от влияния концентрации метанола при ацеталировании в водно-метанольной смеси. В метаноле наблюдается постепенное повышение степени ацеталирования поливинилового спирта по мере повышения концентрации метанола. При ацеталировании же в уксусной кислоте наблюдается сильный излом кривой (рис. 70) при концентрации 5% уксусной кислоты. Скорость процесса ацеталирования и содержание ацетильных групп в поливинилбутирале повышаются по мере увеличения концентрации уксусной кислоты.\* В качестве катализатора применяются минеральные кислоты, обычно серная кислота. В зависимости от концентрации примененной в качестве растворителя уксусной кислоты процесс протекает гомогенно или же в послед-

\* Platzer, Mod. Plast., 28, № 10, 142 (1951).

ней стадии ацеталирования начинается выпадение бутирала из раствора, и таким образом процесс приближается к гетерогенному. Ацеталирование с не смешивающимися с водой растворителями может быть осуществлено, например, таким образом, как это описано выше (Герм. п. 638814) для поливинилэтилаля. Однако этот процесс (проводимый в присутствии метиленхлорида) мало пригоден для получения поливинилбутирала, так как в этом случае ацеталирование не идет до конца (вернее, до необходимого минимума), готовый продукт не растворим в метиленхлориде и содержит менее 50% бутирала. Применение некоторых других растворителей (трихлорэтилена, толуола, бензола), а также вместо указанной в прописи

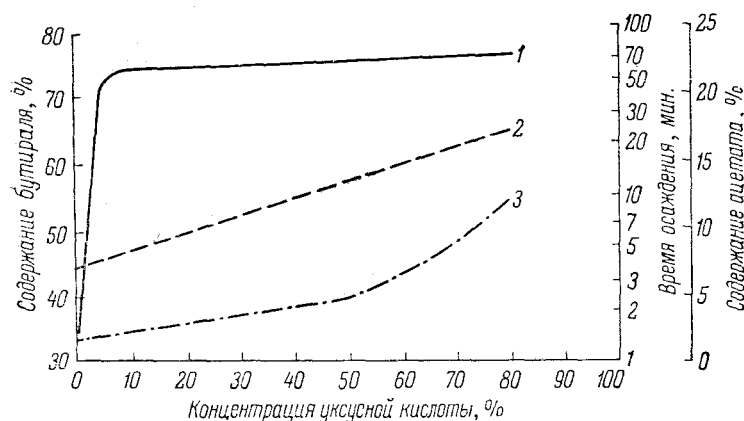


Рис. 70. Ацеталирование поливинилового спирта в уксусной кислоте.

1 — содержание бутирала; 2 — время осаждения; 3 — содержание ацетата.

фосфорной кислоты других катализаторов (серной или соляной кислоты) обеспечивают получения поливинилбутирала высокой степени ацеталирования. Вместо упомянутых растворителей предлагается также вести этот процесс в присутствии четыреххлористого углерода (Герм. п. 651879). Реакция проводится в суспензии поливинилового спирта в  $\text{CCl}_4$ , к которой добавляются масляный альдегид и несколько капель соляной кислоты (для лабораторного осуществления процесса). Для выделения поливинилбутирала из реакционной массы 300 г реакционной массы эмульгируется раствором изопронилнафталинсульфокислого натрия (4,8 г в 250 мл воды) добавкой для нейтрализации кислоты 0,24 г соды. Растворитель отгоняется с водяным паром. Охлажденная реакционная масса отфильтровывается. Ацеталь выпадает в виде мелкого порошка. Если количество катализатора уменьшить до 1% по весу реакционной массы, то бутираль выпадает в виде грубого порошка. Лучшие результаты могут быть получены при применении в качестве растворителя смеси бутилацетата и бутилового спирта (65 : 35). Ацеталирование поливинилового спирта масляным альдегидом в присутствии не смешивающихся с водой растворителей, находящихся в обычных условиях в газообразном состоянии, может быть осуществлено, например, следующим образом (Герм. п. 651877): 100 г поливинилового спирта, 5000 г диметилового эфира, 850 г масляного альдегида и 10 г концентрированной соляной кислоты помещают в снабженный мешалкой автоклав и нагревают в течение 40 час. при температуре 45°.

Затем реакционный раствор выливается в воду, причем диметиловый эфир отгоняется, а бутираль выпадает в виде мелкого порошка, который легко промывается водой и высушивается.

#### Ацеталирование в гетерогенной среде

Как указывалось выше, под ацеталированием в гетерогенной среде имеется в виду процесс, при котором растворенный в реакционной среде поливиниловый спирт при определенной степени ацеталирования выпадает из раствора и дальнейшее ацеталирование протекает (до достижения необходимой степени) путем поверхностной реакции в гетерогенной среде. Типичным растворителем поливинилового спирта для такого рода процессов является вода. Однако в некоторых случаях для замедления выпадения частично ацеталированного поливинилового спирта из раствора к воде добавляется небольшое количество спирта или уксусной кислоты. Согласно приведенным выше данным, поливинилбутираль начинает выпадать из водного раствора уже при степени ацеталирования 30—40%. При добавке к воде некоторого количества метилового спирта или уксусной кислоты выпадение ацетала начинается при большей степени замещения поливинилового спирта, находящейся (в определенных пределах) почти в прямой зависимости от концентрации метанола или уксусной кислоты в растворяющей смеси. Для получения равномерного по составу продукта, как при всех гетерогенных реакциях, протекающих в цепях высокополимеров, особое значение имеет выпадение осадка частично ацеталированного поливинилового спирта в виде тонкой дисперсии, обеспечивающее достаточно большую поверхность раздела между твердой и жидкой фазами. В большинстве описанных в литературе процессов гетерогенного ацеталирования это обстоятельство не имеет места, ацеталь выпадает в виде плотного комка или крупнозернистого осадка, что не обеспечивает дальнейшего равномерного ацеталирования продукта и весьма затрудняет его промывку. Однако при строгом соблюдении точно установленных условий проведения процесса гетерогенного ацеталирования может быть обеспечено выпадение поливинилацеталей в виде тонкой дисперсии и получение продуктов необходимой степени ацеталирования и равномерных по составу.

При получении поливинилформала в водной среде, как и при получении других ацеталей (при применении обычных описываемых в литературе приемов), не достигается высокой степени ацеталирования, так как (аналогично реакции омыления) наступает состояние равновесия. Кроме того, при выпадении ацетала в виде плотной массы или комков дальнейшее взаимодействие с альдегидом (в гетерогенной среде является уже крайне затруднительным. Для специальных целей, например для получения очень вязких растворов поливинилового спирта (частично ацеталированного), реакцию ацеталирования в водной среде не доводят до осаждения продукта реакции. В этом случае избегают применения избытка альдегида и высокой температуры реакции. Так, например (Фр. п. 699676), 20 г поливинилового спирта растворяют с 80 г воды в присутствии 2—3%  $H_2SO_4$  и в раствор вводят 25 г формалина (30%-го). В течение нескольких часов полученный умеренно вязкий раствор выдерживается при температуре 60—65° до тех пор, пока вязкость не увеличится по крайней мере на 100%. Полученный раствор непосредственно применяется для технических целей (аналогичным образом могут применяться и другие альдегиды). Обычно же процесс ацеталирования поливинилового спирта доводится до выпадения ацетала из раствора.

Свойства полученного в водной среде поливинилформаль зависят от количества введенного в реакцию катализатора (например,  $\text{HCl}$ ). Процесс осуществляется, например (Фр. п. 769010; Брит. п. 437368), следующим образом: растворяют 100 г поливинилового спирта в 1000 г воды, прибавляют 35 г триоксиметилена и 300 мл соляной кислоты удельного веса 1.19. Таким образом, смесь имеет общий вес 1492 г и содержит 132 г  $\text{HCl}$  (~8.8%). Через 1—2 часа триоксиметилен растворяется. Через несколько часов стояния осаждается компактная белая масса поливинилформаль. После промывки и сушки продукт полностью растворяется в хлористом метиле и образует высоковязкий раствор. Если в качестве катализатора ввести 350 мл соляной кислоты вместо 300 мл (около 10%  $\text{HCl}$ ), то получается растворимый, но низковязкий продукт. Если же уменьшить количество катализатора, то получается менее растворимый продукт. При 200 мл (около 7.5%) соляной кислоты получаемый поливинилформаль уже не растворим в хлористом метиле. При изменении температуры реакции пределы, в которых необходимо варьировать количество соляной кислоты для получения продукта необходимой вязкости и растворимости, будут другие. Так, если процесс вести не при обычной, а при повышенной температуре (60—80°), то можно быстро получить высоковязкий и растворимый в хлористом метиле продукт при введении соляной кислоты в количестве, соответствующем 15.5%  $\text{HCl}$ . При меньшем количестве  $\text{HCl}$ , например 12.5%, полученный продукт уже не растворяется в хлористом метиле. Ряд других предложений предусматривает применение методики, очень близкой к описанной. Предлагается, например (Герм. п. 683165), растворить 100 г поливинилового спирта в 800 мл воды, добавить 120 г формалина (30%-го) и 10 г соляной кислоты. Реакция ведется при нагревании. По осаждении продукта реакции последний подвергается промывке для удаления кислоты и избытка формальдегида.

В другом примере реакция ведется в присутствии серной кислоты. 100 г поливинилового спирта растворяется при охлаждении в 100 г 60%-й серной кислоты и смешивается с 1000 г формалина (30%-го). Раствор выдерживается при постоянном охлаждении в течение 10 час. до осаждения продукта реакции. Применение соляной кислоты при получении поливинилформаль в водной среде рекомендуется и в ряде других источников (Брит. п. 497868 и др.). Процесс ацеталирования может осуществляться и без введения катализатора (за счет муравьиной кислоты, содержащейся в формалине), с применением повышенного давления или в нормальных условиях. Например (Герм. п. 507962), 5 кг поливинилового спирта и 5 кг формалина (40%-го) нагревают в автоклаве при 100° в течение 16 час. По завершении реакции непрореагировавший формальдегид отгоняется с паром и полученный поливинилформаль высушивается при 120°. Получается компактный блок. Или 3 кг поливинилового спирта и 6 кг формалина (40%-го) нагреваются под обратным холодильником в течение 10 час. После удаления остаточного формальдегида продукт подвергается сушке и получается в виде эластической массы.

Во всех указанных примерах поливинилформаль выпадает из водного реакционного раствора в виде компактных масс, отмывка которых от катализатора и не вошедшего в реакцию формальдегида представляет собой весьма сложную задачу, решение которой не может быть достигнуто нормальными техническими методами. Ушаковым разработана методика проведения реакции ацеталирования поливинилового спирта в водной среде как формальдегидом, так и другими альдегидами, обеспечивающая широкую возможность направленного изменения степени дисперсности вы-

падающего из реакционной среды ацетала путем точного регулирования модуля ванны (отношения поливинилового спирта к воде), температуры реакции и pH среды (С. Ушаков, Авт. свид. СССР 67262). Возможно получения поливинилацетала в самой высокой степени дисперсии позволяет достигнуть (путем гетерогенной реакции) предельных степеней замещения на ацеталь и таким образом устранить присущий этому варианту процесса ацеталирования недостаток, характеризующийся практически прекращением реакции после выделения ацетала из раствора. Подробное описание этого универсального метода будет приведено ниже, применительно к получению поливинилбутиралей.

В некоторых случаях ацеталированию подвергается коагулированный поливиниловый спирт. Например, обработка коагулированного поливинилового спирта производится смесью гексаметиленetetрамина,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , причем серная кислота употребляется в количестве, большем, чем то, которое необходимо, чтобы полностью разложить гексаметиленetetрамин с выделением формальдегида и одновременно получить  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  действующий как катализатор ацеталирования.

Иногда применяется поверхностное ацеталирование поливинилового спирта, которому предварительной обработкой придана форма пленки, волокна, пластин, трубок или формованных изделий (Фр. п. 76271). Изделия из поливинилового спирта подвергаются ацеталированию сразу же после их формования или же после более или менее полного высушивания. Для такой обработки, как правило, применяется формальдегид в связи с техническими свойствами поливинилформаль (высокая температура размягчения, малая гигроскопичность, нерастворимость в обычных растворителях и др.). Обработка ведется при температуре 60—70° в ванне, состоящей, например, из 1 объема формалина (40%-го) 2 объемов соляной кислоты (22° Bé) и 3 объемов воды. После обработки изделия промываются водой и высушиваются.

По другому варианту, изделия формируются из смеси свежесозданного поливинилового спирта с альдегидом (например, 125 г свежесозданного поливинилового спирта и 10 г триоксиметилена) и затем опускаются в горячую ванну, содержащую  $\text{HCl}$  (8%). Конденсация проходит весьма быстро, без деформации изделий, которые затем промываются и высушиваются.

Получение поливинилэтилаля из поливинилового спирта в водной среде осуществляется аналогично таковому для поливинилформаль. Предлагается, например (Фр. п. 695300), к раствору 100 поливинилового спирта в 3000 г воды добавить 55 г ацетальдегида и 20 г концентрированной соляной кислоты и нагревать реакционную смесь при перемешивании. Реакция идет с выделением теплоты, и через некоторое время осаждается белая каучукообразная масса. С серной кислотой в качестве катализатора ацеталирование осуществляется, например, следующим образом (Герм. п. 507962): 20 г поливинилового спирта (низкой вязкости) растворяется в 80 г воды, затем добавляется ацетальдегид и 2—3% серной кислоты. Реакция проводится при температуре 60—65°.

Поливинилбутираль получается (Амер. п. 2162678) при введении в водный раствор поливинилового спирта, некоторого количества изопропилового спирта для задержки выпадения поливинилбутирала из реакционной среды в целях достижения большей глубины ацеталирования. Например, 53 г поливинилового спирта растворяется в 547 г воды к которой было прибавлено 35.4 г соляной кислоты (37%-й). Раствор размешивается, и к нему добавляется 8.1 г масляного альдегида. Для предот

вращения выпадения поливинилбутирала из раствора добавляется некоторое количество изопропилового спирта. Добавочное количество изопропилового спирта и масляного альдегида вносится в дальнейшем так, чтобы общее количество этих компонентов составило 32.2 г масляного альдегида, 800 г изопропилового спирта и 82.6 г соляной кислоты (37%-й). После стояния раствора в течение часа он темнеет и начинает выделяться мягкая смолообразная масса. Окончательное ее осаждение достигается путем добавки воды к реакционной смеси. Отделенная смола растворяется в метаноле, нейтрализуется углекислым калием, вновь осаждается водой, промывается и высушивается. Таким образом, в приведенном процессе нарушается принцип чисто гетерогенного завершения реакции, а очистка поливинилбутирала путем растворения его в метаноле и последующего осаждения фактически сводит на нет преимущества гетерогенного процесса. В чисто водной среде поливинилбутираль может быть получен, например (Герм. п. 638814; Брит. п. 403750), следующим образом: 100 г поливинилового спирта растворяется в 850 г воды. Раствор охлаждается до 10°, и к нему добавляется 50 г фосфорной кислоты в 82 г масляного альдегида. Через 10 мин. энергичного перемешивания при 10° бутираль осаждается в виде зерен.

При получении поливинилбутирала из поливинилового спирта в водной среде, по имеющимся в литературе указаниям (Platzer), имеет значение выбор того или иного катализатора. Так, соляная кислота не обеспечивает высокого содержания ацетальных групп в поливинилбутирале (при содержании 1.1% HCl в реакционной смеси готовый продукт, полученный из водного раствора, содержит менее 55% бутиральных групп). Для достижения содержания бутирала 70—80% можно применять серную кислоту при повышенной температуре (Брит. п. 403750). Но при этом поливинилбутираль окрашивается в желтый цвет. Поливинилбутираль, полученный с серной кислотой, должен промываться дистиллированной, желательно подщелоченной водой для предупреждения образования сернокислого кальция.

Применение в качестве катализатора хлорной кислоты (Амер. п. 2652387) обеспечивает получение поливинилбутиралей достаточной для технических целей степени замещения. Кроме того, как уже указывалось выше, при применении хлорной кислоты не образуется эфиров с поливиниловым спиртом (как это имеет место с серной кислотой). Получение поливинилбутирала ведется в этом случае, например, следующим образом: к 10%-му раствору высоковязкого поливинилового спирта добавляется 78 г масляного альдегида, считая на 100 г твердого поливинилового спирта, и 5% HClO<sub>4</sub>, и реакционная смесь перемешивается в течение часа. Ацеталь осаждается в виде желтых зерен. Продукт содержит 60.9% бутирала, 14.1% ацетата и 25% поливинилового спирта. Полученный таким образом бутираль растворим в метиловом спирте и смесях бензола и метилового спирта. При увеличении продолжительности реакции на 1 час содержание бутирала в продукте увеличивается до 63.8%.

Рассмотрение предложенных методов получения различных ацеталей из поливинилового спирта в водной среде указывает на то, что при использовании таких методов ацетали поливинилового спирта (формаль, этилаль, бутираль) получают либо в виде плотных каучукообразных масс, либо в виде хлопьев или зерен. Однако все эти ацетали могут быть получены и в виде тонких дисперсий (без введения в водный раствор каких-либо органических растворителей) при точном соблюдении специальных условий для проведения реакции (С. Ушаков, Авт. свид. СССР 67262).

Поливиниловый спирт в условиях такой реакции является поверхностно-активным веществом, что приводит к образованию пены. Химическая реакция в этих условиях протекает в значительной степени на поверхности раздела фаз, где происходит выделение из водного раствора частично ацеталированного поливинилового спирта. В течение реакции осуществляется постепенный переход образовавшейся первоначально пены в твердую агрегацию ацетала, степень дисперсности которого, зависящая от концентрации поливинилового спирта, соответствует в той или иной мере структуре пены. Ацеталирование поливинилового спирта масляным альдегидом в водной среде изучалось Ушаковым, Арбузовой и Ростовским.\* Авторы установили, что реакция ацеталирования интенсивно протекает в водной среде при невысокой температуре, причем поливинилбутираль может быть получен в виде тонкого порошка, дисперсность которого зависит от концентрации поливинилового спирта в водном растворе, а степень ацеталирования определяется количеством примененного альдегида и временем реакции. Может быть достигнута высокая степень ацеталирования (~90%). Ацеталирование проводилось в круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой, холодильником и капельной воронкой. Навеска поливинилового спирта (сернокислотного гидролиза) растворялась в воде. После растворения поливинилового спирта производилась нейтрализация его 0.1 н. раствором щелочи. Соотношение поливинилового спирта в воде доводилось до желаемого (например, 1 : 17, 1 : 27). К раствору добавлялась в качестве катализатора муравьиная кислота и масляный альдегид (фракция с температурой кипения 72—75°). Содержание масляного альдегида (анализ гидроксиламиновым методом) составляло ~90%. Смесь нагревалась при перемешивании на водяной бане. Выпадение ацетала начиналось через 25—30 мин. при температуре бани около 40°. Под конец нагревания температура бани доводилась до 50—60°. При окончании реакции ацеталь, выпавший из раствора в виде тонкого белого порошка или мелких крупинок, отделялся от раствора и многократно промывался водой. Сначала холодной, затем нагретой до температуры 60—70°.

Отмытый ацеталь высушивался в сушильном шкафу при температуре 50—60°. В высушенном продукте определялись гидроксильные группы по методу Верлея. На основании данных анализа гидроксильных групп производился расчет степени замещения ацетальными группами (в молярных процентах ацетала на 100 основных групп).

Результаты некоторых опытов получения бутирала приведены в табл. 137. Из таблицы видно, что получены образцы со степенью замещения ацетальными группами до 90%. С увеличением времени ацеталирования процент замещения гидроксильных групп увеличивается. В этой серии опытов показано, что реакция ацеталирования идет быстро и до высокой степени замещения. При достаточно низкой концентрации поливинилового спирта в воде (1 : 27) поливинилбутираль выпадает в мелкодисперсном состоянии. По мере снижения количества воды поливинилбутираль начинает выпадать в виде все более и более крупных частиц.

В опыте с серной кислотой в качестве катализатора количество серной кислоты составляло 1% по отношению к растворителю поливинилового спирта — воде. С меньшим количеством альдегида получается бутираль более низкой степени замещения. В дальнейшем условия ацеталирования были уточнены и распространены на получение ацеталей с другими аль-

\* С. Ушаков, И. Арбузова и Е. Ростовский, ЖПХ, 19, 126 (1946).

Таблица 137

## Ацеталирование поливинилового спирта в гетерогенной среде

| Количество поливинилового спирта, г | Количество муравьиной кислоты, г          | Количество масляного альдегида, в мол. на 1 мол. поливинилового спирта | Соотношение поливинилового спирта и воды | Температура реакции, °С | Продолжительность опыта, час. | Получено сухого продукта, г | % замещения на ацеталь | Примечания                                      |
|-------------------------------------|---|--|--|-------------------------|-------------------------------|-----------------------------|------------------------|---|
| 1                                   | 1.04                                      | 0.54   | 1 : 27                                   | До 50                   | 6 ч. 40 м.                    | 1.27                        | 90.9                   | Тонкий белый порошок.                           |
| 1                                   | 1.04                                      | 0.54   | 1 : 17                                   | До 60                   | 5                             | 1.33                        | 80.6                   | Мелкий белый порошок.                           |
| 1.5                                 | 1.5                                       | 0.54   | 1 : 17                                   | 40—60                   | 2                             | 1.76                        | 74.1                   | Мелкие белые крупинки.                          |
| 1                                   | 1.04                                      | 0.54   | 1 : 10                                   | 30—60                   | 7                             | —                           | 75.4                   | Крупные зерна.                                  |
| 1                                   | 1.04                                      | 0.54   | 1 : 7                                    | 40                      | 7                             | —                           | 80                     | Комочки.  |
| 2                                   | 1.72                                      | 0.54   | 1 : 17                                   | 40—60                   | 2 ч. 20 м.                    | 2.5                         | 75.9                   | Мелкие крупинки.                                |
| 1                                   | 0.17<br>(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) | 0.54   | 1 : 17                                   | 60                      | 1                             | —                           | 77.7                   | Комочки при дальнейшем нагревании измельчались. |
| 1                                   | 1.04                                      | 0.35   | 1 : 20                                   | До 60                   | 12                            | 1.03                        | 60.9                   | Мелкий порошок.                                 |

легидами. Прежде всего необходимо строгое соблюдение модуля водяной ванны (соотношения между поливиниловым спиртом и количеством растворяющей воды), который должен быть не более 1 : 15. Оптимальным является модуль 1 : 25 и несколько меньше (в зависимости от рода альдегида и происхождения поливинилового спирта). Реакция протекает при точном установлении pH среды. Границы для pH, определяющие лучшие условия течения реакции, лежат в пределах 1.8—2.6. Температура реакции специфична для каждого вида альдегида, применяемого в реакции. В качестве катализатора целесообразно применение соляной или муравьиной кислоты, не образующей в условиях реакции эфиров с поливиниловым спиртом. Процесс сводится в основном к растворению поливинилового спирта в воде при соблюдении указанного модуля, установлению необходимого pH путем добавки кислоты, введению соответствующего альдегида в небольшом избытке (~10%) против требуемого количества и нагреванию смеси при энергичном перемешивании быстроходной мешалкой. При достижении определенной степени замещения на ацетальные группы (различной для различных альдегидов) происходит выпадение частично ацеталированного поливинилового спирта из водного раствора. Дальнейшая реакция протекает гетерогенно до достижения требуемой степени ацеталирования. Высокая степень дисперсности выпадающего порошка ацетала обеспечивает физическую и химическую однородность конечного продукта. Степень ацеталирования весьма удобно регулировать соответствующей дозировкой альдегида, так как в этом случае введенный в реакцию альдегид почти количественно (на 90%) связывается с поливиниловым спиртом. Для получения поливинилбутирала, например, 10 г поливинилового спирта растворяется в 260 г воды и к раствору добавляется 0.07 г соляной кислоты (считая на HCl) и 0.4 мол. масляного альдегида (считая на 1 мол. CH<sub>2</sub>CHOH). Смесь нагревается под обратным холодильником



при энергичном размешивании при температуре 35°. Осадок поливинилбутирала начинает выпадать через 20 мин. При температуре 35° реакция ведется в течение 30 мин. после выпадения осадка, затем температура поднимается до 50° и процесс ведется в течение следующих 30 мин., после чего продолжается при температуре 60° в течение часа.

Полученный тонкодисперсный порошок поливинилбутирала отфильтровывается, промывается водой и высушивается. Полученный продукт имеет степень замещения на бутиральные группы 67—70% и растворим в метиловом и этиловом спирте, бутилацетате и спирте-бензоле (1 : 1). Другие поливинилацетаты получают аналогичным образом. Поливинилэтилацетат получается, например, следующим образом: 10 г поливинилового спирта растворяется в 200 г воды, к раствору добавляется 0.02 г соляной кислоты (считая на HCl) и 0.4 мол. паральдегида (считая на  $\text{CH}_2\text{CHOH}$ ). Смесь нагревается под обратным холодильником при энергичном перемешивании при температуре 65°. Через 30 мин. начинается выпадение осадка. Реакция заканчивается через 10 час. Полученный тонкодисперсный порошок поливинилэтилацетата отфильтровывается, промывается водой и высушивается. Продукт имеет степень замещения на ацеталь около 80% и растворяется в спирте и ацетоне. Хорошие результаты получаются также при

Таблица 138  
Ход реакции гетерогенного  
ацеталирования

| Продолжительность<br>нагрева после выпадения<br>осадка, час. | % замещения на<br>ацетальные группы |
|--|-------------------------------------|
| 2  | 35.6                                |
| 4  | 41.9                                |
| 6  | 55.0                                |
| 8  | 59.0                                |
| 10   | 78.4                                |
| 12   | 83.8                                |
| 14   | 88.0                                |
| 16   | 88.0                                |

применении в качестве катализатора муравьиной кислоты. Оптимальными условиями являются: 4% муравьиной кислоты (от общего веса раствора), модуль ванны 1 : 25, температура реакции 65—70°. После выпадения осадка в продолжение первых 10 час. гетерогенная реакция проходит весьма интенсивно. Затем реакция замедляется. Ход реакции иллюстрируется данными (Ушаков, Женовская, Яновская), приведенными в табл. 138.

Фосфорная кислота как катализатор приводит в данном случае к более крупной агрегации выпадающего ацетала и способствует гелеобразованию.

Поливинилформаль получается по описываемой методике следующим образом: 10 г поливинилового спирта растворяется в 250 г воды. К полученному раствору добавляется 2.6 г муравьиной кислоты (100%-й) и формалин из расчета 0.5 мол. формальдегида на 1 мол.  $\text{CH}_2\text{CHOH}$ . Смесь нагревается на водяной бане при энергичном перемешивании при температуре 92—95°. Через 2 ч. 30 м. начинается выпадение осадка. Нагрев продолжается в течение 20 час., после чего реакционная смесь охлаждается до 50° и порошок поливинилформала отфильтровывается, многократно промывается водой и высушивается при температуре 60°. Получается поливинилформаль со степенью замещения 88—90%, растворимый в уксусной кислоте, диоксане, пиридине.

Следует отметить, что при гетерогенном ацеталировании поливинилового спирта в водной среде в связи с характером протекания процесса (образование пены в начальный период реакции, протекание реакции на поверхности раздела фаз) большое значение имеет состав исходного поливинилового спирта и его эмульгирующее воздействие, определяемые методом его получения из поливинилацетата. Приведенные выше данные

относятся к поливинилловому спирту, полученному путем гидролиза поливинилацетата в присутствии серной кислоты. Такой поливиниловый спирт содержит ~0.1% связанной серы (в виде кислого сернокислого эфира). При применении поливинилового спирта, не содержащего групп  $-\text{SO}_2-\text{OH}$  (при щелочном алкоголизе поливинилового спирта или гидролизе с  $\text{HClO}_4$ ) или содержащего их в минимальном количестве — не более 0.15%, при получении поливинилового спирта алкоголизом (в абсолютном метаноле или этаноле в присутствии серной кислоты) условия процесса соответственным образом изменяются. Так, например (С. Ушаков, пат. свид. СССР 72297), для поливинилового спирта указанной степени чистоты применяются более концентрированные растворы, содержащие 12% и выше поливинилового спирта. В этом случае также обеспечивается образование в процессе реакции тонкодисперсного порошка поливинилацетата.

#### Состав поливинилацеталей, полученных в гомогенной и гетерогенной среде

Для технической оценки основных методов получения поливинилацеталей — гомогенного и гетерогенного — весьма важна сравнительная характеристика качества получаемых продуктов и, в частности, степени их химической и физической однородности. Ушаков, Гавурина и Рядинская\* провели исследование свойств поливинилбутиралей, полученных гомогенным и гетерогенным методами. Определение степени химической гетерогенности поливинилбутирала производилось путем определения химического состава отдельных фракций исследуемых образцов.

Исходными продуктами для экспериментов служили образцы поливинилбутирала, полученные в различных условиях. Получение поливинилбутирала по гомогенному методу осуществлялось в спиртовой среде. Омыление и ацеталирование исходного поливинилацетата протекали одновременно в присутствии серной кислоты. Количество масляного альдегида соответствовало двукратному избытку по отношению к требуемому по теоретическому расчету. Концентрация поливинилацетата в растворе составляла 20—25%, температура реакции 65—67°, длительность 20—24 часа.

По окончании реакции раствор разбавлялся спиртом в соотношении 1:3 и тонкой струей выливался в воду при энергичном перемешивании мешалкой. Продукт выпадал в виде тонких волокон белого цвета. Осажденный продукт тщательно промывался водой, высушивался в вакууме и анализировался.

Исходным продуктом для гетерогенного процесса получения поливинилбутирала служил поливиниловый спирт. Реакция протекала в водной среде в присутствии кислого катализатора.

Концентрация поливинилового спирта в растворе составляла 4%, температура реакции ступенчато поднималась от 35 до 55° при общей длительности реакции 3 часа. В процессе реакции продукт ацеталирования выпадал из раствора и ацеталирование завершалось гетерогенно. Продукт ацеталирования отделялся фильтрованием, тщательно промывался водой и высушивался в вакууме.

Кроме указанных образцов ацеталей, были использованы образцы поливинилбутирала, изготовленные по гомогенному методу в среде бутилацетата.

\* С. Ушаков, Р. Гавурина и И. Рядинская, ЖПХ, 21, 1126 (1948).

Образцы поливинилбутирала были охарактеризованы по числу вязкости, содержанию функциональных групп и по кислотности.

Определение вязкости производилось для спиртовых растворов 0.4-0.2%-й концентрации в вискозиметре Оствальда. Кислотность определялась прямым титрованием навески поливинилбутирала, растворенной в спирте на холоду. Содержание ацетальных групп определялось гидроксиламиновым методом. К навеске поливинилбутирала добавлялся н-бутанол и отмеренное количество раствора солянокислого гидроксилamina. Смесь кипятилась в течение 2 час. под обратным холодильником. После добавления метанола остывший раствор титровался 0.5 н. раствором NaOH. Параллельно ставился холостой опыт. По количеству связавшегося гидроксилamina рассчитывалось количество отщепившихся альдегидных групп. Содержание гидроксильных групп определялось фталированием в пиридиновом растворе, а ацетатных групп — омылением водным раствором щелочи 0.5 н. концентрации. Содержание различных функциональных групп в молекуле поливинилбутирала выражалось в молярных процентах. Характеристика использованных образцов приведена в табл. 13.

Таблица 13

Состав поливинилбутиралей, полученных различными методами

| Способ получения                       | Кислотность,<br>мг КОН<br>г | Степень замещения, мол. % |                     |          |                       |
|--|-----------------------------|---------------------------|---------------------|----------|-----------------------|
|  |                             | ОН                        | CH <sub>3</sub> COO | бутираль | $\frac{\eta_{sp}}{c}$ |
| Гетерогенный . . . . .                 | 6.45                        | 39.2                      | 3.0                 | 57.8     | 0.122                 |
| Гомогенный в спиртовой среде . . . . . | 7.74                        | 48.1                      | 3.5                 | 48.4     | 0.103                 |
| Гомогенный в бутилацетате . . . . .    | 4.3                         | 35.9                      | 1.5                 | 62.6     | 0.1                   |

Для фракционирования образцов поливинилбутирала был применен метод фракционного осаждения. В качестве растворителя служил спирт, а в качестве осадителя смесь ацетона с водой в объемном соотношении 1:1. Были применены различные варианты осуществления процесса фракционирования, из которых лучшие результаты дал следующий метод. К раствору поливинилбутирала в спирте добавлялось рассчитанное количество осадителя, с тем чтобы получился раствор, соответствующий точке помутнения при комнатной температуре.

Соотношение компонентов в смеси спирт—ацетон—вода, соответствующее точке помутнения, предварительно определялось специальным экспериментом. Смесь нагревалась на водяной бане под обратным холодильником до полной однородности раствора.

При охлаждении из раствора выделялся гелеобразный осадок, который являлся I фракцией. Осадок отделялся декантацией, промывался сначала смесью спирта, ацетона и воды того же состава, что и при осаждении, а затем чистым осадителем.

Промытый осадок высушивался в вакууме при температуре 40—45°. К фильтрату добавлялось дополнительное количество осадителя, и после повторения всего цикла операций выделялась II фракция. Аналогичным образом были выделены остальные фракции. Для каждой из фракций определялись число вязкости, содержание функциональных групп и кисло-

ность. Метод определения был применен тот же, что и для нефракционированных продуктов.

Таблица 140

## Фракционирование поливинилбутираля, полученного гетерогенным методом

| Вид поливинилбутираля                 | Вес, г | Количество спирта, г | Количество осадителей, г | Кислотность, мг КОН/г | Степень замещения, мол. % |                     |          | $\eta_{sp}/c$ |
|---------------------------------------|--------|----------------------|--------------------------|-----------------------|---------------------------|---------------------|----------|---------------|
|                                       |        |                      |                          |                       | ОН                        | CH <sub>3</sub> COO | бутираль |               |
| Нефракционированный продукт . . . . . | 20     | 250                  | —                        | 6.45                  | 39.2                      | 3.0                 | 57.8     | 0.122         |
| I фракция . . . . .                   | 8.2    | —                    | 218                      | 6.21                  | 38.05                     | 3.0                 | 58.9     | 0.179         |
| II фракция . . . . .                  | 4.2    | —                    | 80                       | 6.21                  | 38.4                      | 3.2                 | 58.4     | 0.090         |
| III фракция . . . . .                 | 4.5    | —                    | 47                       | 6.98                  | 37.0                      | 3.5                 | 59.5     | 0.060         |
| IV фракция . . . . .                  | 2.3    | —                    | 157                      | 6.21                  | 38.7                      | 3.5                 | 57.8     | 0.051         |

Фракционирование каждого из образцов производилось дважды. В табл. 140 суммированы результаты по фракционированию образца поливинилбутираля, изготовленного по гетерогенному методу, в табл. 141 — образца, полученного по гомогенному методу в спиртовой среде, и в табл. 142 — по гомогенному методу в бутилацетате.

Таблица 141

## Фракционирование поливинилбутираля, полученного гомогенным методом в спиртовой среде

| Вид поливинилбутираля                 | Вес, г | Количество спирта, г | Количество осадителей, г | Кислотность, мг КОН/г | Степень замещения, мол. % |                     |          | $\eta_{sp}/c$ |
|---------------------------------------|--------|----------------------|--------------------------|-----------------------|---------------------------|---------------------|----------|---------------|
|                                       |        |                      |                          |                       | ОН                        | CH <sub>3</sub> COO | бутираль |               |
| Нефракционированный продукт . . . . . | 12     | 150                  | —                        | 7.74                  | 48.1                      | 3.5                 | 48.4     | 0.103         |
| I фракция . . . . .                   | 4.74   | —                    | 47                       | 7.76                  | 47.5                      | 3.5                 | 49.0     | 0.127         |
| II фракция . . . . .                  | 4.95   | —                    | 61                       | 7.76                  | 47.5                      | 3.5                 | 49.0     | 0.121         |
| III фракция . . . . .                 | 1.02   | —                    | 23                       | 7.74                  | 49.1                      | 3.0                 | 47.9     | 0.068         |
| IV фракция . . . . .                  | 1.18   | —                    | 47                       | 7.74                  | 47.4                      | 3.2                 | 49.4     | 0.051         |

Для образцов, полученных по гетерогенному методу, наблюдалось общее совпадение показателей химического состава отдельных фракций, характеризующее содержанием функциональных групп в молекуле, что свидетельствует о химической однородности этих продуктов. Аналогичные опыты можно сделать и в отношении образцов, полученных по гомогенному методу, хотя колебание в содержании функциональных групп в отдельных фракциях в этом случае было даже несколько выше. По-видимому, объясняется случайными обстоятельствами, так как закономерной зависимости при этом не наблюдается. Степень физической гетерогенности исследованных образцов, характеризующая число вязкости фракций, примерно одинакова и лежит в пределах числа вязкости от 0.14 до 0.05 сп.

Таблица 1

**Фракционирование поливинилбутираля, полученного гомогенным методом  
в бутилацетате**

| Вид поливинилбутираля                  | Вес, г | Количество спирта, г | Количество осадителя, г | Кислотность, мг КОН / г | Степень замещения, мол. % |                     |          | $\eta_{sp} / C$ |
|--|--------|----------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------|----------|-----------------|
|  |        |                      |                         |                         | ОН                        | CH <sub>3</sub> COO | бутираль |                 |
| Не фракционированный продукт . . . . . | 20     | 250                  | —                       | 4.3                     | 35.9                      | 1.5                 | 62.6     | 0.13            |
| I фракция . . . . .                    | 8.2    | —                    | 112                     | 4.2                     | 36.6                      | 1.3                 | 62.1     | 0.14            |
| II фракция . . . . .                   | 4.1    | —                    | 11                      | 4.2                     | 35.3                      | 1.3                 | 63.4     | 0.10            |
| III фракция . . . . .                  | 4.3    | —                    | 15                      | 4.3                     | 35.5                      | 1.5                 | 63.0     | 0.10            |
| IV фракция . . . . .                   | 2.42   | —                    | 33                      | 4.28                    | 35.9                      | 1.5                 | 62.6     | 0.05            |

Таким образом, степень физической и химической однородности поливинилбутиралей, полученных по гомогенному и гетерогенному методам синтеза, является приблизительно одинаковой.

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАЛЕЙ ПУТЕМ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО  
ГИДРОЛИЗА ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА И АЦЕТАЛИРОВАНИЯ  
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА В ОДНОЙ ВАННЕ**

Рассмотренные методы получения ацеталей поливинилового спирта а) из поливинилацетата, путем одновременно проводимых реакций гидролиза поливинилацетата и ацеталирования освобождающихся гидроксильных групп и б) раздельным выполнением реакций получения поливинилового спирта и последующего ацеталирования изолированного поливинилового спирта — представляет собой воплощение определенных технических схем в их чистом виде. Наряду с этими процессами описываются методики, совмещающие некоторые элементы обоих указанных процессов. В этом случае процесс проводится в одной ванне, без выделения и изолирования поливинилового спирта. Однако операция гидролиза поливинилацетата и ацеталирование поливинилового спирта осуществляются последовательно. В первой стадии процесса поливинилацетат (или другой сложный эфир поливинилового спирта) подвергается гидролизу, который или доводится (практически) до полного отщепления ацетильных групп, или же лишь до определенной степени. Реакция в этом случае может вестись в органическом, смешивающемся или не смешивающемся с водой растворителе или же в водной эмульсии поливинилацетата. Так, например (Брит. п. 499146), поливинилацетат растворяют в органическом растворителе (метаноле) в присутствии соляной кислоты и полученный раствор омыляют до тех пор, пока продукт омыления не приобретает растворимости в воде, после чего прибавляют альдегид отдельными порциями. Реакционная масса саморазогревается, температура держится не выше 40° (путем охлаждения). После длительного стояния, например в течение 18 час., полученный поливинилацеталь осаждается путем вливания реакционной массы в воду. Последовательный гидролиз поливинилацетата и ацеталирование формальдегидом может осуществляться не только в среде органических растворителей, но и в минеральных

кислотах.\* Гидролиз поливинилацетата проводится в этом случае в 20—25%-й HCl (30 г поливинилацетата в 100 мл кислоты) при температуре 25°. Реакция заканчивается через несколько часов. Ацеталирование производится 30%-м раствором формалина, применяемым в 100%-м избытке. Поливинилформаль осаждается из реакционного раствора при сильном разбавлении водой. Типичный поливинилформаль, полученный по указанной методике, содержит 70—72 мол. % ацетальных групп, 22—23 % гидроксильных групп и 5—7 % ацетильных групп и представляет собой мелкий порошок, не содержащий хлора.

Последовательное омыление поливинилацетата и ацеталирование полученного поливинилового спирта в одной ванне может осуществляться и при щелочном омылении. Особым примером является применение при этом малого количества растворителя, например 1 л метанола на 1 кг поливинилацетата (средней вязкости) (Амер. п. 2316921). Смесь расширяется в мешателе типа Вернера—Пфлейдера. К вязкому раствору поливинилацетата в метаноле при растирании добавляют небольшое количество щелочи, например 40 мл метанольного раствора NaOH 20%-й концентрации на 1 кг поливинилацетата. Перемешивание продолжается до достижения растворимости взятой пробы в воде. Ацеталирование производится в том же аппарате, в котором производится омыление. Нет необходимости удалять образовавшиеся при реакции омыления уксусную кислоту и ацетат натрия. После омыления добавляется требуемое количество альдегида и после тщательного перемешивания вводится кислый катализатор для образования ацетала. Спустя короткое время смесь коагулируется, нагревается и переходит в гелеобразное состояние. Гелеобразная масса при дальнейшем перемешивании распадается в рыхлый объемистый порошок. Реакция заканчивается при стоянии смеси в течение продолжительного времени в закрытом сосуде или при нагревании ее.

Конец реакции определяется испытанием растворимости продукта реакции. Кислый катализатор усредняется добавлением раствора NaOH до щелочной реакции. Поливинилацеталь осаждается водой в смесителе.

В качестве катализатора можно применять HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Реакция предпочтительно ведется при температуре между 0 и 60°. Поливинилацетаты могут быть получены также путем гидролиза эмульсии поливинилацетата и последующего ацеталирования образовавшегося поливинилового спирта (Амер. п. 2457261). Для этого к эмульсии поливинилацетата добавляют H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После гидролиза, осуществляемого при нагревании и при перемешивании, добавляется водный раствор ацетальдегида. По завершении реакции ацеталь выпадает в виде осадка.

Однако для получения поливинилацеталей в виде тонкого дисперсного порошка не безразлично, в каких условиях производится гидролиз эмульсии поливинилацетата. Применение серной и других минеральных кислот обычно не дает удовлетворительных результатов. Эмульсии поливинилацетата или коагулируют (при высокой концентрации водородных ионов в реакционной среде), или же реакция протекает медленно и неполно. Указанные недостатки в значительной мере устраняются при применении в качестве гидролизующего агента ароматических сульфокислот, содержащих аминогруппы (С. Ушаков и И. Фингауз, Авт. свид. СССР 71389), например, фенилендиаминсульфокислоты, сульфаниловой кислоты и др. При этом получают водные растворы практически полностью гидролизованного поливинилового спирта, которые при обработке альдегидами

\* Costesku и др., Studii si cercetari chim., 3, № 3—4, 313 (1955).

дают ацетали, обладающие свойством термостабильности. Например, к 400 г дисперсии поливинилацетата, содержащей 25% полимера, добавляют 9 г сульфаниловой кислоты и смесь нагревают при перемешивании при температуре 70° до образования раствора поливинилового спирта. После этого раствор разбавляют пятикратным по весу раствора количеством воды, добавляют на холоду 35 г масляного альдегида и постепенно при перемешивании нагревают смесь до 40°. Выпавший в виде порошка поливинилбутираль отфильтровывают и промывают водой до нейтральной реакции, после чего высушивают при температуре 50° в вакууме. Получается 60 г бесцветного поливинилбутираля, отличающегося высокой термостабильностью.

#### СИНТЕЗ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАЛЕЙ НА ОСНОВЕ МОНОМЕРНЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Поливинилацетали можно получать также, если смесь мономерных виниловых эфиров и альдегидов заставлять реагировать при таких условиях, чтобы полимеризация виниловых эфиров происходила наряду с омылением полимера и реакцией образовавшегося поливинилового спирта с альдегидом. Образование поливинилацеталей происходит при нагревании виниловых эфиров с алифатическими альдегидами под давлением и при высокой температуре. При таких условиях реакции получается хрупкая, прозрачная, стеклообразная масса светло-желтого и желтовато-красного цвета (Герм. п. 449115). В автоклаве, футерованном фарфором, 50 кг чистого винилацетата с температурой кипения 72—73° и 5 кг параформальдегида подвергают медленному нагреванию до 150° при повышении давления, создаваемого азотом, до 25—26 ат в течение 12 час. После охлаждения и устранения давления содержимое автоклава застывает в прозрачную светло-желтую смолу, которую можно расплавить.

Смолообразный или каучукоподобный материал можно получить (Амер. п. 1746615) при реакции винилового эфира с 7—12% предельного алифатического или ароматического альдегида при повышенной температуре, при повышенном или нормальном давлении, с добавлением или без добавления катализатора, например небольшого количества неорганической кислоты. Например, 100 г винилацетата нагревают с 12 г ацетальдегида в течение 6 час. до 100° в автоклаве при повышенном давлении (например, 2.8 ат). По окончании реакции неизменные исходные реагенты можно удалить путем прямой отгонки или путем отгонки с паром. Рекомендуется также промывка на вальцах. Полученный продукт реакции обладает свойством затвердевать при обычной температуре, но после нагревания становится пластичным. Можно также (Герм. п. 583914) получать более мягкие продукты, чем по вышеописанному способу, если при реакции с виниловыми эфирами применять количество альдегидов свыше 15%. Медленно протекающую при обыкновенной температуре и давлении реакцию можно значительно ускорить, повышая температуру (до 100° и выше) и давление. Реакция при этом заканчивается в течение 6—16 час. Свойства продуктов реакции зависят от количества введенного в реакцию альдегида. При небольшом количестве альдегида продукт жестче и тверже, а при большем количестве становится каучукоподобным. Например, 100 г винилацетата смешивают с ацетальдегидом в количестве от 15 до 100% по весу винилацетата. Смесь помещают в автоклав, в котором нагревают в течение 16 час. при температуре около 100°. Не вошедший в реакцию виниловый эфир и альдегид удаляются отгонкой. В зависимости

от соотношения винилацетата и ацетальдегида после дистилляции получается выход продукта от 15 до 80 г.

Смолообразный или каучукоподобный продукт из алифатических виниловых эфиров и предельных алифатических альдегидов получается также следующим образом (Брит. п. 295322). 100 г ацетальдегида и 100 г винилацетата нагревают в течение 16 час. до  $100^{\circ}$  в автоклаве. После отгонки неизмененных исходных ингредиентов получают 12% мягкого продукта. Таким же образом можно обрабатывать винилформиат, винилбутират и виниловые эфиры высших алифатических альдегидов, например масляного альдегида.

Предлагается (Канад. п. 287496) активировать виниловый эфир перед реакцией непредельными алкоholes, кислородом или действием солнечного или искусственного света, а также (Амер. п. 1746665) действием света в присутствии кислорода или перекиси водорода. 100 г активированного указанным способом винилацетата и 12 г ацетальдегида нагревают в автоклаве в течение 3 час. до  $100^{\circ}$ . Содержимое выливают в воду, и неизмененный виниловый эфир отгоняют с водным паром. Получается пластичный материал, который после обезвоживания становится твердым и хрупким.

#### ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАЛЕЙ ИЗ СМЕСИ ПОЛИВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ И ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ИЗ СОПОЛИМЕРОВ

Для реакции с альдегидами при получении ацеталей можно применить также смеси поливинилового спирта и поливинилового эфира. Виниловый эфир полимеризуется сначала в водной эмульсии в присутствии поливинилового спирта или его растворимого в воде производного. Водную эмульсию подвергают затем обработке альдегидом, например формальдегидом, ацетальдегидом и др., в присутствии кислоты и спирта (Фр. п. 827054; Брит. п. 482219). Для приготовления ацеталей можно исходить и из смесей двух поливиниловых эфиров, которые в условиях омыления подвергаются реакции с альдегидами. Эти смеси могут состоять из двух поливиниловых эфиров с различными остатками органических кислот или из их сополимеров. Такие продукты ацеталирования получают также из смешанных полимеризатов двух различных органических виниловых эфиров и при одновременном с омылением или после омыления действию альдегидов. Например, 100 г высоковязкого раствора сополимера из 72 г винилацетата и 8 г винилолеата в 20 г спирта после разбавления 200 г спирта и добавки 40 г масляного альдегида и 4 г  $H_2SO_4$  кипятят в течение 20 час. (Герм. п. 592233). Ацеталирование сополимеров виниловых эфиров альдегидами (формальдегид, ацетальдегид, пропиональдегид, масляный альдегид и др.) (Фр. п. 827867; Брит. п. 484476) ведется также и без органических растворителей в присутствии такого количества концентрированной кислоты, например 20—65% всей смеси, чтобы получить раствор реакционного продукта в кислоте. При этом реакцию ведут при температуре от  $25$  до  $-10^{\circ}$ . Полимеры можно применять в форме водных дисперсий.

Следует отметить, что методы получения ацеталей поливинилового спирта на основе мономеров виниловых эфиров не имеют в настоящее время ни принципиального, ни практического значения вследствие малого выхода продукта, невозможности контроля процесса и отсутствия управляемости, в связи с чем получают низкокачественные нестандартные продукты. «Активация» мономера (винилацетата) приведенными методами влечет за собой образование того или иного количества перекисных



инициаторов и в связи с невозможностью регулировать этот процесс также не имеет практического значения. Предложение получить ацетали поливинилового спирта из смесей полимеров или сополимеров не может иметь преимуществ перед обычными процессами получения ацеталей на основе поливинилацетата или поливинилового спирта.

#### КОНДЕНСАЦИЯ МОНОМЕРНЫХ АЦЕТАЛЕЙ С ПОЛИВИНИЛОВЫМ ЭФИРОМ

Поливинилацетали (Брит. п. 404279) можно получить, если на раствор поливинилового эфира действовать мономерным ацеталем, например метилендиметиловым эфиром или этилидендиэтиловым эфиром в присутствии кислого катализатора, например  $\text{HCl}$  и безводного алкоголя.

Для получения таких продуктов, например, 10 г поливинилацетата, 20.7 г этилидендиэтилового эфира и 0.75 г спиртового раствора  $\text{HCl}$  нагревают в автоклаве в течение 14 час. до  $100^\circ$ . Продукт реакции осаждают водой и высушивают при  $100^\circ$ . Аналогичным образом могут быть получены другие ацетали поливинилового спирта.

**Модификация поливинилацеталей.** Как указывалось, поливинилацетали в зависимости от метода получения содержат различное количество ацетальных, ацетильных и гидроксильных групп. В ацеталах, полученных из поливинилацетата, содержится обычно большее количество ацетатных групп, чем в ацеталах, полученных из изолированного поливинилового спирта. В последнем случае в большем количестве содержатся гидроксильные группы. В зависимости от соотношения между указанными функциональными группами меняются некоторые свойства ацеталей (растворимость, водостойкость, температура размягчения и др.). В связи с этим иногда возникает необходимость уменьшить содержание гидроксильных или ацетильных групп или изменить (в ту или иную сторону) степень ацеталирования. Такая модификация состава поливинилацеталей может быть осуществлена различными методами.

**Эфиризация поливинилацеталей.** Снижение содержания гидроксильных групп, например в поливинилбутирале, Ушаковым и другими было осуществлено путем ацетилирования бутирала.\* Ацетилирование проводилось авторами в смеси уксусного ангидрида и ледяной уксусной кислоты в присутствии хлористого цинка следующим образом: смешивались 1 г поливинилбутирала, 2.5 г уксусного ангидрида, 4 г ледяной уксусной кислоты и 0.05 г хлористого цинка, и полученная смесь нагревалась при перемешивании при  $30^\circ$  в течение 50 час. Реакционная смесь разбавлялась затем ацетоном (до содержания 8% бутирала) и выливалась в воду для осаждения продукта реакции. В результате такой обработки степень ацеталирования (за счет гидролиза бутирала) снижается с 82.1 до 80.36%, замещение гидроксильными группами снижается с 17.82% до 2.44%, а замещение ацетильными группами повышается с 0.11% до 17.20%.

Снижение содержания ацетильных групп и соответственное повышение содержания гидроксильных групп (верхним пределом для которых обычно считается 20% по весу) осуществляется (Герм. п. 749185) обычными методами омыления поливинилацетата с применением едких щелочей или минеральных кислот. Температура реакции во избежание окрашивания

\* С. Ушаков, Д. Маневич, В. Крутько, Сб. трудов по синтетическим смолам и пластмассам, Госхимиздат. М.—Л., стр. 17 (1947).

смолы поддерживается в пределах 25—70°. Например, 100 г поливинилацетата растворяются в 400 г 95%-го этилового спирта. К раствору добавляется при перемешивании 10 г КОН в 100 г 95%-го этилового спирта. Смесь оставляется в течение 24 час. при 70°. Затем ацеталь осаждается путем приливания большого количества воды при перемешивании, промывается для удаления щелочи и высушивается. Исходный ацеталь содержал 12% поливинилацетата и 9% поливинилового спирта. После указанной обработки ацеталь содержит 0.5% ацетата и около 17% поливинилового спирта.

Аналогичный эффект может быть достигнут при обработке поливинилацетата в спиртовой среде в присутствии  $H_2SO_4$ . Следует отметить, что в последнем случае наряду с омылением ацетильных групп происходит и отщепление ацетальных групп, вследствие чего содержание гидроксильных групп возрастает более значительно.

В зависимости от степени ацеталирования меняется растворимость поливинилацеталей. Так, поливинилбутираль может растворяться или не растворяться в ацетоне, в зависимости от степени замещения ацетальными группами. Ацетонорастворимый поливинилбутираль, получаемый из поливинилового спирта в водной среде в присутствии кислоты, имеет следующий средний состав: винилацетат — 0—10%, виниловый спирт — 15—22%, бутираль — 85—77%. Для перевода такой смолы в нерастворимую в ацетоне форму предлагается (Амер. п. 2358355) проводить обработку бутирала в водной суспензии (которая готовится путем взмучивания тонкого порошка бутирала в воде) в присутствии кислоты при температуре 45—100° (предпочтительно 70—85°). При температуре 65° и ниже процесс идет весьма медленно. При температуре же 85° и выше наблюдается склонность частиц бутирала к агломерации. Обработка прекращается тогда, когда проба бутирала перестает растворяться в ацетоне. Например, поливинилбутираль (содержащий 1.0% винилацетата, 17% винилового спирта и 82% бутирала) в виде тонкого порошка суспендируется в воде, содержащей 1%  $H_2SO_4$ , и выдерживается при температуре 70—73° в течение часа. После такой обработки поливинилбутираль теряет растворимость в ацетоне и содержит 19.2% винилового спирта.

**Маслорастворимые ацетали.** Ацетали поливинилового спирта не растворимы в высыхающих маслах. Необходимая для некоторых назначений растворимость в маслах может быть достигнута, например, эфиризацией свободных гидроксильных групп ацетала с монокарбоновыми кислотами, содержащими не менее 10 атомов в С в молекуле (Брит. п. 588836). Наиболее применимы для этой цели кислоты канифоли, а также олеиновая, стеариновая и рицинолевая. Эфиризация осуществляется путем нагрева ацетала с кислотами при температуре 210—300°. Для указанной обработки наиболее применимы поливинилбутираль (54—78% ацетала), пропионат (62—98%) и валераль (39—58%). Взаимодействие ацетала с кислотой в присутствии высыхающего масла может быть осуществлено без летучего растворителя. Например, 100 г канифоли, 10 г бутирала (66% ацетала) и 100 г льняного масла нагреваются до 250—270°. Вода отгоняется и через 50 мин. нагревания образуется вязкая масса, совместимая с льняным и тунгвым маслом. Указывается, однако, что с небольшим количеством льняного масла поливинилбутираль (но не формаль или этилаль) может быть совмещен без предварительной эфиризации гидроксильных групп (Брит. п. 604364). Для этого поливинилбутираль средней вязкости растворяется в смеси дихлорэтана и спирта (1:1). К 12%-му раствору бутирала добавляется 3.6% окисленного льняного масла (считая на бу-

тираль). Из такого раствора получают гомогенные, гибкие пленки, обладающие водостойкостью и хорошей адгезией.

**Оксиэтилирование поливинилацеталей.** Растворимые в слабых растворах щелочей поливинилацетали получают (Фр. п. 895994) при введении оксиэтиловых групп в молекулы ацеталей путем обработки  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ .

Оксиалкилирование поливинилацеталей (Пат. ФРГ 943014), содержащих  $\geq 15\%$  групп винилового спирта, окисью этилена или пропилена в щелочной среде осуществляется при температуре  $\geq 20^\circ$ , при обычном или повышенном давлении. Например, 300 г 20%-го водного раствора поливинилового спирта средней вязкости смешиваются с 15 г 4%-й соляной кислоты и 15 г паральдегида. Реакция ведется в течение 24 час. до получения поливинилэтилаля с высоким содержанием свободных гидроксильных групп. К полученному ацеталу добавляют 75 г 50%-го водного раствора NaOH и энергично перемешивают, причем некоторое количество поливинилэтилаля выпадает в виде хлопьев. Затем к реакционной смеси добавляют 20 г окиси этилена и перемешивают в течение нескольких часов. При этом образуется вязкий стабильный раствор. При добавлении 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  из раствора осаждается каучукоподобная масса оксиэтилированного поливинилэтилаля, растворимого в холодной и горячей воде и водных растворах щелочей.

Поливинилацетали, содержащие свободные гидроксильные группы, способны ко многим другим реакциям, характерным для поливинилового спирта. Так, описанная выше для поливинилового спирта реакция с арилфосфатами может быть осуществлена и с ацеталами, в частности (Амер. п. 2495108) с поливинилбутиралем. Для этого, например, к 20 г поливинилбутираля в 600 мл хлористого этилена добавляют 25 мл пиридина и 30 г дифенилфосфорилхлорида при  $52^\circ$  и продукт реакции осаждается гексаном, промывается разбавленным раствором NaOH и обрабатывается на коллоидной мельнице, после чего промывается водой и высушивается. Получаются бесцветные зерна, размягчающиеся при  $100^\circ$  и плавящиеся при  $160^\circ$ . По другому примеру, к 25 г поливинилбутираля в 710 мл дихлорэтана добавляют 35 мл пиридина и 11.4 г фенилфосфорилдихлорида при  $29^\circ$ . С повышением температуры до  $58^\circ$  происходит гелеобразование. Гель при добавлении гексана обрабатывается на коллоидной мельнице с получением желто-зеленого порошка. После промывки водой окраска исчезает и продукт высушивается под вакуумом. Порошок содержит 5.23% фосфора. Фосфорсодержащий полимер, включающий бутиральные группы, может быть получен и другим путем, а именно ацеталированием арилфосфатов поливинилового спирта. Например, 20 г поливинилдифенилфосфата в 300 мл хлористого этилена, 35 мл бензальдегида и 50 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  взбалтываются в течение ночи, смесь фильтруют, осаждают фильтрат гексаном, осадок промывают гексаном и высушивают под вакуумом. Продукт отличается несколько большей жесткостью в сравнении с поливинилдифенилфосфатом.

**Ксантогенирование поливинилацеталей.** При наличии в составе поливинилацетала значительного количества гидроксильных групп легко осуществляется реакция ксантогенирования ацеталей. Ксантогенирование выполняется обычным образом, путем обработки поливинилацетата с  $\text{CS}_2$  в присутствии едкой щелочи. Для этой цели применяется, например (Фр. п. 895993), поливинилэтилаль, содержащий около 40% поливинилового спирта. Такой поливинилэтилаль может быть получен при обработке 900 г 20%-го раствора низковязкого поливинилового спирта

с 45 г паральдегида и 45 г 4%-й соляной кислоты при перемешивании в течение 24 час. К полученному (частично растворимому) поливинилэтилялю добавляется 180 г NaOH в виде зерен и 100 г CS<sub>2</sub> при непрерывном перемешивании. В результате реакции образуется вязкий коричнево-красный раствор (сохраняющий стабильность в течение ~72 час.). После добавления разбавленной (2%-й) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ксантогенат (содержащий до 20% S) выпадает в виде желто-оранжевых частичек.

Аналогичным образом могут быть получены ксантогенаты других ацеталей поливинилового спирта. Для реакции целесообразно применять ацетали низкой степени замещения, содержащие значительное количество гидроксильных групп.

**Придание нерастворимости ацеталам поливинилового спирта.** Для придания нерастворимости ацеталам поливинилового спирта могут быть использованы основные методы, применяемые для придания нерастворимости поливинилово-му спирту. В этом случае также используются для соответствующих реакций свободные гидроксильные группы, содержащиеся в молекулах поливинилацеталей. Однако в ацеталах поливинилового спирта содержание гидроксильных групп лежит (для обычных технических сортов) в пределах 10—40 мол.%, и эти группы, как правило, являются изолированными. Поэтому некоторые методы, например термическая обработка, дающие удовлетворительные результаты в отношении поливинилового спирта, малоприменимы в отношении его ацеталей. С другой стороны, некоторые процессы, в частности реакция с диизоцианатами, применяемая в отношении поливинилового спирта (в связи с нерастворимостью его в растворителях, не содержащих гидроксильные группы) только для поверхностной обработки, весьма эффективны в применении к ацеталам.

Нерастворимые комплексы, образующиеся при взаимодействии поливинилового спирта с некоторыми неорганическими соединениями, могут быть получены и при реакции этих соединений с поливинилацеталами, содержащими свободные гидроксильные группы. Для этой цели может быть использована, например, борная кислота, образующая комплексы с поливинилформалем и другими ацеталами. Полученные таким образом продукты отличаются нерастворимостью и твердостью (Амер. п. 2326539, 2277083). Наряду с борной кислотой и бурой могут применяться хроматы и дихроматы и соединения меди. Поливинилацетали можно переводить в нерастворимое состояние (Брит. п. 587797) путем нагревания с медными солями при температуре не ниже 120°. Если поливинилацеталь идет на приготовление лака для покрытия меди, то в этом случае можно не добавлять соли меди, но к лаку добавляется аммиак или амин, которые реагируют с медью с образованием медного соединения, диффундирующего в смолу и при последующем нагревании переводящего пленку в нерастворимое состояние. Для придания нерастворимости необходимо производить нагревание до температуры не ниже 120°, но лучшие результаты дает нагревание до 200—260° в течение 15 мин. Могут применяться как органические, так и неорганические соли меди, например ацетат, сульфат, нитрат меди, но применение ацетата меди придает пленке лучшую водупорность. Рекомендуется добавление 5—20 ч. медного соединения на 100 ч. поливинилацетала. Если смола наносится на медную поверхность, то добавляют диэтаноламин в количестве 10—20 ч. на 100 ч. ацетала. При применении аммиака берут 6.5—20 ч. 28%-го раствора аммиака на 100 ч. ацетала. Например, для покрытия по железу применяется раствор, состоящий из 30 ч. поливинилформалия (77.9% ацетальных, 13.4% гидрок-

сильных и 8.7% эфирных групп), 175 ч. диоксана, 75 ч. метанола, 220 ч. циклогексанона, 15 ч. 10%-го раствора ацетата меди и 1 ч. ледяной уксусной кислоты.

Методы, применяемые для связывания цепей поливинилового спирта первичными валентными связями, в той или иной степени применимы и для придания нерастворимости ацетатам поливинилового спирта.

Отверждение поливинилбутираля предлагается проводить путем его реакции с алкилпаратолуолсульфонатами (Амер. п. 2340259). При такой обработке снижается как растворимость, так и термопластичность бутираля. Реакция осуществляется при нагревании с алкилпаратолуолсульфонатом (с алкильной группой, содержащей менее 5 атомов С). Реакция ведется в среде растворителей или при непосредственном сплавлении бутираля с сульфонатами. При реакции без растворителя целесообразно предварительное смешение ингредиентов, например на резиновых вальцах. В зависимости от количества добавленного алкилпаратолуолсульфоната (1—25%) меняются время нагрева, необходимое для перевода бутираля в нерастворимое состояние, и степень изменения его свойств (от ограниченной набухаемости до полной его нерастворимости в дихлорэтаноле и других растворителях). Например, к 8.5%-му раствору поливинилбутираля в смеси бензол—этанол (9 : 1) добавляется 2.5% этил-*n*-толуолсульфоната (по расчету на бутираль). Полученная из раствора пленка высушивается при 50° и нагревается при 90° в течение 12 час. При этом она затвердевает и теряет растворимость в органических растворителях. По другому примеру, смесь 5 г поливинилбутираля и 1.25 г этил-*n*-толуолсульфоната нагревается в течение 90 мин. при 80°, после чего продукт теряет растворимость. Применение алкиларилсульфонатов рекомендуется также (Амер. п. 2611755) и для модификации свойств водных дисперсий поливинилбутираля, содержащего 5—25% ОН-групп и менее 3% ацетатных групп. Феноло-формальдегидные, мочевино-, тиомочевино- и меламиальдегидные смолы могут быть применены для придания поливинилацетатам нерастворимости аналогично тому, как это предлагается при обработке поливинилового спирта (некоторые отдельные случаи такой обработки ацетатей более подробно рассматриваются в главе VII). Диметилолмочевина может быть применена, например, следующим образом (Брит. п. 580275): 100 г поливинилбутираля (с гидроксильным числом 160), 14.3 г гидрогенизированного касторового масла и 28.5 г касторового масла перемешиваются с 200 г ацетона, и смесь обрабатывается на горячих вальцах до удаления растворителя. Затем при вальцевании добавляется 9.9 г диметилолмочевины, 4 г β-фенил-β-бромпропионовой кислоты (в качестве катализатора) и 54.7 г цинковых белил (наполнитель). Масса каландрируется в листы при 60°. Отверждение производится при нагревании до 117° в течение 2 час. В некоторых случаях целесообразно применение мочевино- или тиомочевиноформальдегидной смолы, модифицированной одноатомным спиртом (имеется в виду эфиризация некоторого количества гидроксильных групп смолы). Применение такого типа смолы замедляет процесс ее взаимодействия с ацетатом и дает возможность проводить некоторые предварительные операции (например, каландрирование, нанесение на ткань при температуре около 100° и т. д.), для которых требуется сохранение термопластичности и растворимости. Количество вводимой в реакцию смолы составляет 3—40% по весу ацетала. Для получения необходимой композиции 100 г поливинилбутираля смешивается с 44 г 60%-го раствора модифицированной мочевиной смолы в *n*-бутаноле, 100 г этилового спирта и 5 г пластификатора.

Полученная смесь оставляется на горячих вальцах до удаления растворителя. К массе могут быть добавлены наполнители (белила, сажа и др.). Каландрированная (на ткань) пленка отверждается при  $125^{\circ}$  в течение 2,5 час.

Модифицированная мочевиноформальдегидная смола получается путем нагревания 747 г формалина (37,1%-го) при pH 8,6 с 252 г мочевины и 700 г бутанола в течение 1 часа до кипения смеси. После этого к смеси добавляется раствор 10 г фталевого ангидрида в 50 г бутанола и 100 г толуола и нагревание продолжается с отгонкой летучей части. Вода из диаллиата отделяется и удаляется, а бутанол возвращается в реакционную смесь до тех пор, пока температура кипения смеси не достигает  $97^{\circ}$ . Продукт концентрируется путем отгонки растворителей до содержания твердого вещества (смолы) в 60%.

Мочевина (а также фенолы) может вводиться непосредственно в реакцию ацеталирования поливинилового спирта. Например, 25 г поливинилового спирта растворяют в 225 г воды и к раствору добавляют 20 г формалина (30%-го) и 10 г мочевины, смесь нагревают при перемешивании до  $90-100^{\circ}$ , пока не образуется вязкая масса. Полученный продукт конденсации промывают водой и высушивают под вакуумом при температуре  $50-60^{\circ}$ . Получаемая неплавкая и нерастворимая масса размельчается в порошок, который может быть спрессован в однородные изделия. Таким же образом в раствор поливинилового спирта может быть добавлено 30 г резорцина, 20 г алдоля и 1 г концентрированной соляной кислоты. Полученный раствор нагревается до  $70-75^{\circ}$  в течение 1—2 час., после чего из него выпадает белая масса, которую промывают и высушивают.

Как уже указывалось, специфическим методом придания свойств нерастворимости поливинилацетатам является обработка их диизоцианатами. Вследствие растворимости ряда технических сортов поливинилацетатов в неполярных растворителях, не содержащих ОН-групп, эта реакция может быть применена не только для поверхностной обработки, как это имеет место в отношении поливинилового спирта, но и непосредственно в композиции диизоцианата с поливинилацетатом. Особое значение имеет то обстоятельство, что при реакции спиртовых групп с диизоцианатами не выделяется вода (как это имеет, например, место при сшивании молекул поливинилового спирта или поливинилацетата двухосновными кислотами). Для достижения нерастворимости поливинилацетата в реакцию достаточно ввести 0,1—10% диизоцианата или диизотиоцианата. Для избежания разложения диизоцианата поливинилбутираль не должен содержать влаги. Смешивание поливинилацетата с диизоцианатом во избежание гелеобразования (реакция обычно начинается при комнатной температуре) должно быть произведено непосредственно перед применением. Например (Брит. п. 552444), к 100 г 10%-го раствора поливинилбутираля в безводном диоксане прибавляют 1 г гексаметилендиизоцианата. Смесь тщательно перемешивается и отливается на соответствующую подложку (зеркальное стекло и т. д.). Пленка, полученная по испарению диоксана, отверждается при  $100^{\circ}$  в течение 30 мин. Подобным же образом могут быть переведены в нерастворимое состояние другие ацетаты поливинилового спирта (поливинилформаль, поливинилбутираль и др.). Наряду с гексаметилендиизоцианатом могут быть использованы другие диизоцианаты (тетраметилендиизоцианат, толуиленидиизоцианат, нафталиенидиизоцианат, ксилиленидиизоцианат, силиловые диизоцианаты и т. д.). Для ускорения реакции между диизоцианатом и гидроксильными группами ацетатов рекомендуется проводить процесс в присутствии не-

большого количества (1—5%) лактамов, например  $\epsilon$ -капролактама и  $\delta$ -валеролактама (Пат. ФРГ 916225). Для замедления действия диизоцианатов предлагается (Брит. п. 716194) применение в реакции веществ, получающихся при взаимодействии эквимолекулярного количества соединений типа  $R^3=N=C=O$  (например, 4,4-дифенилдиизоцианат)  $R^2COCH_2COR^1$  (например, ацетоуксусный эфир или диэтиловый эфир малоновой кислоты). Получающиеся монозамещенные изоцианаты состава  $R^3NHCOR^1(COR^2)$ , где  $R^3$  — органический радикал, содержащий не менее одной изоцианатной группы, и  $R^2$  и  $R^1$  — органические радикалы, диссоциируют при температуре 100—150°.

**Стабилизация поливинилацеталей.** Поливинилацеталей, полученных описанными методами, промытые водой и высушенные, в большей или меньшей степени склонны к старению, что проявляется, как и у других полимеров, в изменении вязкости растворов при стоянии, появлении хрупкости, окрашивании под действием нагревания, света и т. д. Основной причиной неустойчивости ацеталей является наличие в продукте остатков кислоты, вводимой в реакцию ацеталирования в качестве катализатора. Особенно нежелательным является присутствие серной кислоты, которая не только поглощается частичками ацетала при его выделении из реакционной смеси, но и химически связывается (в виде кислых сернокислых эфиров поливинилового спирта) с продуктом. Оставшийся в ацетале свободный альдегид также может явиться причиной неустойчивости в связи со склонностью альдегидов к образованию темно-окрашенных продуктов уплотнения (альдегидная смола). Вредное влияние на стабильность оказывают: а) применение слишком высокой температуры реакции (80°); б) нагревание в течение слишком продолжительного времени (8 ч и больше), применение слишком большого количества катализатора (больше 2% от общего веса реакционной массы) и большого избытка альдегида (при недостаточно тщательном удалении его из ацетала).

При наличии кислотности стимулируются процессы, приводящие к образованию двойных связей. В связи с этим, с точки зрения стабильности ацеталей, предпочтительным является применение кислот, не вступающих в реакцию с поливиниловым спиртом в условиях ацеталирования (хлорная, фосфорная, муравьиная кислоты). Наличие в поливинилацетале следов кислоты стимулирует отщепление ацетатных и ацетальных групп и дегидратацию звеньев поливинилового спирта с образованием двойных связей, поддающихся окислению в основной цепи ацетала. А, как уже указывалось выше, образование изолированных двойных связей является основной причиной, дающей толчок всему сложному комплексу процессу старения высокополимеров. Наиболее прямым методом стабилизации поливинилацеталей является введение щелочных агентов для связывания свободной кислотности. Методика стабилизации ацеталей, таким образом, с принципиальной точки зрения, близка к таковой для поливинилового спирта (см. выше, Амер. п. 2356282). Однако при стабилизации поливинилацеталей следует иметь в виду, что для некоторых областей их применения (например, для бесшкворного стекла триплекс) играет решающую роль прозрачность материала, вследствие чего образование нерастворимых солей и введение некоторого избытка щелочи, что допустимо для поливинилового спирта, в рассматриваемом случае является неприемлемым. Стабилизатор должен связывать кислотные примеси, поглощенные ацеталем, находиться в некотором избытке, для того чтобы нейтрализовать кислотность, могущую образоваться, например при гидролизе кислых сернокислых эфиров

ливинилового спирта, и препятствовать окислению продукта (играть роль антиоксиданта). В качестве антиоксидантов предложено весьма большое число веществ, которые вводятся либо в реакционную смесь по завершении реакции, либо при промывке ацеталей, либо, наконец, при переработке их в пленки, нити и различные изделия. В качестве стабилизаторов в многочисленных патентах предлагаются: едкие щелочи (KOH); амины, например этил-, пропил-, бутил-, амиламины и другие высшие члены гомологического ряда — метиламины, этилгексиламин, изопропилбутиламин, диэтилциклогексиламин, моно-, ди- и триэтанолламин; полиамины, например этилендиамин и другие алкилендиамины, пиперазин и их производные; три- и тетраметилендиамин и т. д.; ароматические первичные, вторичные и третичные амины, например фениламин, нафтиламин и продукты замещения этих аминов, бензиламин, этилнафтиламин, дифенилметиламин и т. д.; амиды, например ацетамид, бензамид, толуолсульфонамид, мочевины, тиомочевины и их производные; четвертичные аммониевые основания; фенолы — резорцин, катехин, гидрохинон, пирогаллол, флороглюцин,  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтол, крезолы, ксилолы, карвакрол, тимол паратретичный, бутилфенол, паратретичный амилфенол, *o*-оксиметилфенол, парафенилфенол, и т. д.; продукты реакции конденсации фенолов, аминов и амидов, например фенолальдегидные, аминами- и амидоальдегидные конденсационные продукты, арилфторсиланы и другие соединения. Выбор стабилизатора зависит главным образом от рода ацетала и от назначения получаемого из этого ацетала изделия. Стабилизаторы обычно вводятся в сравнительно небольшом количестве (от 0.1 до 3% по весу ацетала).

В виде примеров осуществления методики стабилизации приводятся несколько описаний соответствующих процессов. Стабилизация ацеталей едкими щелочами осуществляется, например (Амер. п. 2282057), следующим образом. Сырой поливинилацеталь в тонкодисперсном виде погружается в жидкость, состоящую из воды и смешивающегося с водой растворителя ацетала, с растворенным в ней щелочным соединением, при сильном перемешивании и при температуре, при которой ацеталь размягчается, но агломерируется только при отсутствии перемешивания. Температура не должна превышать 60°. После промывки водой для удаления растворителя ацеталь оставляют на некоторое время в жидкости при pH ниже 7.5 (в пределах 7.5—10.0), после чего подвергают сушке. Описанный процесс особенно удобно применять к сырой поливинилацетальной смоле, осажденной из органического растворителя, в котором она приотворялась. Вода, добавленная к реакционной смеси, осаждает смолу в форме мелкого порошка.

Смола может быть выделена и другими способами, но должна находиться в порошкообразной форме для большей эффективности очистки стабилизации. В качестве растворителя могут быть добавлены спирты, тоны и диоксан в количестве от 40 до 60% по весу смеси. Особенно пригодным для этой цели оказался метанол. В качестве щелочного агента в этом случае, кроме гидроокисей щелочных металлов, могут быть применены третичные амины (триэтанолламин, диэтилциклогексиламин и др.). Желательно применение гидроокисей щелочноземельных металлов для образования нерастворимых солей с  $H_2SO_4$  и гидроокиси аммония из-за ее летучести.

Продолжительность контакта ацетала со стабилизирующей жидкостью должна быть достаточной для достижения необходимого стабилизирующего эффекта, что контролируется специальной пробой на стабильность (для



этой пробы 2 г измельченного сырого ацетала помещают на стеклянную пластинку и нагревают при  $125^{\circ}$  в термостате с циркуляцией воздуха. Через 4 часа прогретый образец не должен менять цвета по сравнению с ненагретым). Например, осажденный из реакционной смеси ацеталь (поливинилбутираль) суспендируют в воде (1 : 10) и добавляют NaOH до доведения pH жидкости до 10.5. Затем добавляется метанол до содержания его в смеси  $\sim 57$  вес.%. Ацеталь выдерживается в жидкости 90 мин. при  $50^{\circ}$  при сильном перемешивании. pH жидкости поддерживается все время между 9.0 и 10.0 (если нужно путем добавки NaOH). Затем производится охлаждение до  $40^{\circ}$ , и жидкость сливается с осадка, после чего осадок взбалтывается со свежей водой, и это повторяется до тех пор, пока содержание метанола в промывной жидкости уменьшится по крайней мере до 5%. После этого вводится водный раствор NaOH, чтобы привести pH к величине 8.0—9.0. Затем ацеталь отфильтровывается и сушится при температуре не выше  $75^{\circ}$ . Аналогичным образом подвергаются стабилизации и другие ацетали. По Амер. п. 2341306, осажденный ацеталь тщательно промывают водой и оставляют на несколько часов в воде, к которой добавляется небольшое количество щелочи. Рекомендуется свежесозажденную смолу, после промывки водой, обработать смесью спирта и воды с примесью KOH или NaOH (pH 8—12) при нагревании до  $40$ — $80^{\circ}$  в течение 0.5—5 час., после чего смолу промывают водой и высушивают. Рекомендуется при окончательной промывке добавить в воде стабилизатор (амины, например, триэтаноламин, триамиламин, бутиламин, диэтилциклогексиламин и пр.). Можно также добавить гидрохинон, пирогаллол и пр.

Поливинилбутираль, полученный из поливинилацетата реакцией с масляным альдегидом в присутствии серной кислоты, после стабилизации алкоголем натрия, содержит менее 0.025% серы и отличается высокой стабильностью.\*

Обработка ацеталей с целью нейтрализации кислотности может также производиться в несколько стадий (Амер. п. 2258410). В первую стадию нейтрализация производится в реакционном растворе бутирала, к которому добавляется щелочь в небольшом избытке по кислотности раствора. После нейтрализации ацеталь осаждается из раствора добавлением воды при энергичном перемешивании. Маточная жидкость сливается с осадка ацетала, к которому добавляется вода, содержащая 10—20% метанола или этанола. Во вторую стадию к суспендированному в водно-спиртовой смеси ацеталу добавляется 0.2% щелочи по весу смолы и суспензия нагревается до  $60$ — $80^{\circ}$  в течение 2—10 час. Чем выше температура или чем больше спирта в жидкой фазе, тем быстрее идет нейтрализация ацетала. В третью стадию ацеталь, промытый после обработки во второй стадии, вновь обрабатывается водно-метанольной смесью, в которую добавляется едкая щелочь или амин. Например, составляются смеси: ацеталь — 100 г, вода — 400 г, метанол — 40 г, триэтаноламин — 0.1 г (или KOH — 0.1 г). После перемешивания суспензии (частицы не должны быть крупнее 60 меш) и отфуговывания ацетала последний содержит 2—10% остаточного метанола, 0.01% триэтанолamina или 0.05% щелочи. Ацеталь высушивается при  $50$ — $60^{\circ}$ . Для лучшей стабилизации необходимо последовательное применение всех трех описанных стадий, но возможно использование одной или двух из них.

\* Deutsch Jahrbuch für die Ind. der Plast. Mass, (1951—1952).

Весьма близкие процессы стабилизации описываются в ряде других источников (Канад. п. 389906 и др.). Однако имеется ряд указаний на целесообразность обработки ацеталей едкими щелочами, если необходима особо высокая стабильность ацетала к воздействию тепла и света и прозрачность его. Для этой цели особенно рекомендуется (Фр. п. 820105; Амер. п. 2122277) применение алкил- или алкилалициклических аминов, вторичных или третичных, растворимых в воде. Например, к поливинилбутиралу [полученному в результате реакции 78 г поливинилового спирта, содержащегося в 1000 г водного раствора, с 51 г масляного альдегида и 59 г HCl (36%-й) при температуре 15°], отфильтрованному от реакционной среды и растворенному в этиловом спирте (70%-м), добавляют при перемешивании амин в количестве, достаточном для нейтрализации кислотности, затем раствор выливают при температуре 60° тонкими струйками через сито с мелкими отверстиями в дистиллированную воду, в которой выпавший бутираль оставляется на 1 час, после чего тщательно промывается холодной водой и высушивается при 70°. В качестве амина могут быть применены в эквивалентном количестве диэтилциклогексиламин, диметилциклогексиламин, трибутиламин, триаминамин, метилциклогексиламин, этилциклогексиламин, диизобутиламин, диаминамин.

Таким же образом производится стабилизация поливинилформала, полученного, например, в среде уксусной кислоты из поливинилацетата. Предлагается также (Фр. п. 842066) после высушивания поливинилацетала обрабатывать его для стабилизации соединениями, содержащими группы >NOH, например гидроксиламином, оксимами или азотистой кислотой или их солями. Например, 100 г поливинилацетала растворяют в 500 г ацетона и добавляют 1 г ацетоксима. Раствор перемешивают в течение 24 час. при обычной температуре, добавляют 10 г этанола и осаждают ацеталь водой. Применяются также различные четвертичные аммониевые основания (Амер. п. 2378619), в частности диметилдипенилгидроокись аммония и др. Указывается (Амер. п. 2186598) на применение для стабилизации ацеталей аминокбензальдегидов, диоксипароматических альдегидов, у которых не менее одного гидроксильного заместителя имеют замещенный водород, или соединений, образующих диоксипароматические альдегиды в поливинилацеталевой реакционной смеси. Стабилизирующее действие оказывают также нитриты в кислом растворе, сера, кислородные соединения серы, в которых сера двухвалентна, сероводород, нейтральные и кислые металлические сульфиды и меркаптаны (Фр. п. 836151 и дополнения к нему). Рекомендуется также стабилизировать ацетали (Амер. п. 2396556) добавлением 0.5—10 вес.% или больше соли гексаметилентетрамина, например гидрохлорида, цитрата, ацетата, сульфата, бутирата, сукцината, оксалата, лаурата, олеата, лактата, кротоната или бензоата.

Предложено также добавление (Амер. п. 2396557) 0.5 — 10 вес.% алкилендиамин формулы:  $R_1R_2NC_2H_4NR_1R_2$ .

Стабилизирующее действие на поливинилацетали оказывают производные пиперазина и этилендиамина: N,N'-ди-2-CH<sub>3</sub>-циклогексилпиперазин; N,N'-ди-2-CH<sub>3</sub>-циклогексилэтилендиамин; N,N'-ди-о-толилпиперазин; N,N'-ди-о-толилэтилендиамин; N,N'-дифенилпиперазин; N,N'-дифенилэтилендиамин.

Стабилизация поливинилацеталей (поливинилбутираля) (Амер. п. 2396555) достигается при добавлении 0.5—10 вес.% стабилизатора-гидрооксифинолина, например 2-, 4-, 5-, 6-, 7-, или 8-гидрооксифинолина, 4-, 6-, 7- или 8-гидрооксифинальдина или 2-гидроокси-4-этилхинолина.

Мочевина, тиомочевина и их алкильные или арильные производные являются стабилизаторами, предупреждающими разрушение и окрашивание поливинилацетальной смолы при нагревании (Брит. п. 571662). Можно добавлять 0.5—10 вес.% этого стабилизатора. Производные мочевины не все ведут себя одинаковым образом, некоторые из них оказывают немедленное стабилизирующее действие, например аллилтиомочевина, диэтилтиомочевина, N,N'-диметил-N,N'-дифенилмочевина. Другие же производные мочевины, например монофенилмочевина, вначале оказывают даже кажущееся вредное влияние (в течение 3 час.), но после продолжительного нагревания, например 24 часа, окончательное окрашивание продукта значительно слабее, чем контрольного образца, не содержащего стабилизатора.

Мочевина может применяться и в смеси с КОН (Амер. п. 2282026), например, суспензия свежесажженного поливинилбутираля (содержащего 79.9% бутираля, 19.3% поливинилового спирта и 0.8% ацетата) перемешивается с водой, содержащей мочевины и КОН (pH 10.5), в течение 3 час. при температуре 75—85°. pH должен поддерживаться во все время процесса равным 10.5, для чего прибавляется необходимое количество щелочи. Затем смола отделяется от раствора и дважды промывается водой (по 10 мин.), после чего проводится третья промывка водой, содержащей мочевины и КОН при pH=8, поддерживаемом во все время промывки (20 мин. при перемешивании). Затем смола отделяется от промывной жидкости и высушивается при температуре 75°. Вместо мочевины можно брать ацетилмочевину, бензилмочевину, дифенилгуанидин, цетилбетаин. Бутилфенол, амилфенол, *n*-фенилфенол, гваякол (Брит. п. 503583) вводятся в количестве 0.1—2.0%. *o*-Оксиметилфенол добавляется для стабилизации (поливинилформаль) в количестве около 2% (Амер. п. 2195122). В небольшом количестве вводится также резорцин или другие многоатомные фенолы (Амер. п. 2105208). Для стабилизации поливинилформаль готовят его (15%-й) раствор в хлористом метиле и добавляют 1% гидрохинона в спиртовом растворе. Из полученного раствора получается пленка 0.1 мм толщиной. При нагреве такой пленки до 100° в течение 96 час. она не желтеет, тогда как не содержащая гидрохинона пленка становится коричневой уже через 6 час. нагревания. Мочевина связывает присутствующие в сыром конденсационном продукте альдегиды при pH=7.5—11.0. Полученные при этом соединения либо извлекаются водой при промывке поливинилацетата, либо остаются в виде безвредной неактивной примеси.

Применение гидрохинона и пирогаллола для стабилизации ацеталей рекомендуется и в ряде других источников (Фр. п. 785599 и др.). Среди продуктов конденсации с формальдегидом наибольшее значение имеют конденсаты мочевины, меламина, дициандиамида. Применяется, например (Амер. п. 2561183), водорастворимый продукт конденсации 2 мол. формальдегида и 1 мол. мочевины, добавляемый к поливинилацетатам в количестве 0.5%. Стабилизированный таким образом ацеталь выдерживает двухчасовое нагревание при температуре 160° без потери растворимости в органических растворителях и изменения окраски. Продукт реакции — 1 мол. дициандиамина с 2 мол. формальдегида (Амер. п. 2555320) — применяется в количестве 0.05—0.5% от веса ацетата после предварительной промывки его щелочным раствором.

Триметилолмеламин (0.05—0.6%) (Амер. п. 2555876) применяется для стабилизации пластифицированного поливинилбутираля, полученного в присутствии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Перед введением триметилолмеламина раствор

бутирала доводится до слабощелочной реакции добавкой КОН (по бром-фенолблау). Указывается также на применение продукта конденсации третичного амилфенола с альдегидом, вводимого в ацеталь в количестве 0.2—1.5% (Амер. п. 2166856). Добавка к пластифицированному поливинилбутиралу небольшого количества триарилфторсиланов (Амер. п. 2528337) также придает ацеталу повышенную теплостойкость и светостойкость и лучшую адгезию к стеклу. Например, к 100 г поливинилбутирала (содержащего 18% поливинилового спирта и 2% винилацетата) добавляют 40 г дибутилцеллозольвадипата и 1—2 г три-(2-этилгексил)фторсилана или триоктадецилфторсилана. Рекомендуется также добавка 0.2—5 г (на 100 г поливинилбутирала) трифенилфторсилана (Амер. п. 2528338). Среди других многочисленных предложений, рекомендующих применение тех или иных соединений для стабилизации поливинилацеталей, следует упомянуть о применении стеарата аммония, который добавляется к поливинилацеталу в количестве 1—2% с последующим нагреванием до 140—150° в течение 30—45 мин (Амер. п. 2402075).

Другая возможность стабилизации поливинилацеталей состоит в применении восстановительных реакций (Фр. п. 836151; Амер. п. 2146735, 2199992).

Предполагается, что, например, при электролитической или каталитической гидрогенизации разрушаются (переводятся в неактивную форму) примеси, каталитически ускоряющие деструкцию ацетала. Целесообразно реакцию гидрирования ацеталей проводить до их высушивания непосредственно после выделения из реакционной смеси. При каталитической гидрогенизации в качестве катализатора применяются металлы первой и восьмой групп периодической системы Д. И. Менделеева. После обработки металлы должны быть полностью удалены из продукта. Например, 50 г поливинилэтилаля растворяют в 150 г спирта, добавляют 0.3 г платиновой черни или 0.2 никелевого катализатора и в раствор пропускают водород в течение 3 час. Затем катализатор удаляют центрифугированием, ацеталь осаждается, промывается водой и высушивается. Раствор обработанного таким образом ацетала практически не изменяет вязкости при нагревании при 110° в течение 24 час., тогда как при нагревании раствора ацетала, не подвергнутого гидрогенизации, наблюдается резкое снижение вязкости. По другому примеру, 50 г поливинилацетала растворяют в 300 г этилового спирта, затем добавляют 3 г концентрированной соляной кислоты и подвергают электролитическому восстановлению в течение 3 час., применяя вращающийся серебряный катод и анод из платиновой сетки. Анод помещается в цилиндрический сосуд с пористыми стенками, чтобы образовавшиеся продукты окисления были изолированы от остального раствора. Для электролиза применяется ток 10 в и 0.2 а. Обработанный указанным образом продукт осаждается из раствора, промывается водой и высушивается. Указывается, что стабилизированные путем гидрогенизации ацетали особенно пригодны для стекла триплекс и основы фотопленки в связи с их светопрозрачностью и отсутствием муты.

Указывается на возможность улучшения свойств поливинилацеталей путем их нагревания при перемешивании и растирании с концентрированными водными растворами металлических солей (Герм. п. 649118). Например, 100 г поливинилформала растворяют в 900 г 60%-го раствора хлората алюминия путем нагревания и тщательного растирания. Получается прозрачный вязкий раствор, перерабатываемый на нити и пленки. Растворения поливинилацетала можно применять также раствор

роданистого кальция. Так, например, 50 г поливинилбутираля смешивают с 950 г 50%-го раствора роданистого кальция при нагревании до растворения.

### АЦЕТАЛИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ДРУГИХ АЛЬДЕГИДОВ

Кроме поливинилформаль, этилалля и бутиралля, имеющих основное практическое значение, методы получения которых рассматривались выше, имеются указания на получение целого ряда продуктов взаимодействия поливинилового спирта с другими альдегидами и кетонами. В частности, получены ацетали с альдегидами с нормальной цепью вплоть до додецилового и олеилового, с альдегидами изостроения, ароматическими альдегидами, с альдегидами, содержащими лабильные атомы хлора и другие галоиды, серосодержащими альдегидами, гетероциклическими альдегидами, нитро-, окси-, алкокси- и аминокальдегидами, альдегидами, содержащими свободные карбоксильные и сульфогруппы, диальдегидами, циклогексаном и т. д. Получение соответствующих ацеталей может осуществляться как на основе поливинилацетата (или других сложных поливиниловых эфиров), так и исходя из изолированного поливинилового спирта, как в гомогенной, так и в гетерогенной среде. Наиболее типичным методом получения таких ацеталей является реакция между изолированным поливиниловым спиртом и соответствующими альдегидами. В виде иллюстрации приводим описание некоторых процессов получения ацеталей поливинилового спирта с различными (кроме формальдегида, ацетальдегида и масляного альдегида) альдегидами.

Получение из поливинилацетата поливинилпропионаля в гомогенной среде происходит так же, как и поливинилэтилалля. Для поливинилпропионаля наряду с обычной методикой, характеризуемой растворением поливинилацетата в спирте, добавлением пропионового альдегида и катализатора (серная, соляная кислоты) и нагреванием до достижения необходимой степени ацеталирования, рекомендуется также (Фр. п. 942090) проводить реакцию путем повторного ацеталирования осажденного после первой стадии реакции продукта. Например, 15 кг поливинилацетата растворяются в 50 л этанола, к раствору добавляется 8 кг пропионового альдегида, 1.5 л соляной кислоты (22° Вё) и 3.5 л воды. После нагревания до 40° в течение 90 час. продукт реакции осаждается добавлением воды, промывается и высушивается. Такой продукт содержит 6.38% поливинилового спирта. Повторное ацеталирование осуществляется уже в среде растворителя, не смешивающегося с водой. 9 кг полученного, как описано выше, продукта растворяется в 45 л дихлорметана и обрабатывается 0.6 кг пропионового альдегида с добавлением 7.3 г HCl на 1 л раствора и 2 кг безводного CaCl<sub>2</sub> при температуре 40° в течение 48 час. После такой обработки продукт почти не содержит свободного поливинилового спирта. Описанная методика, естественно, может быть применена и для ацеталирования другими альдегидами. Из поливинилового спирта поливинилпропиональ может быть получен, например (Амер. п. 2162678), следующим образом: 44 г поливинилового спирта (молекулярный вес 6000—7000) растворяется в 200 г воды; 36.8 г серной кислоты (1.84) растворяется в 40 г метанола, оба раствора смешиваются, и к смеси добавляется 87 г пропионового альдегида, растворенного в равном количестве метанола. Смесь тщательно перемешивается, и к ней время от времени добавляется метанол (до общего его содержания в смеси 800 г) таким образом, чтобы продукт реакции не выпадал из раствора. Реакция при комнатной темпера-

туре продолжается 20 час., после чего пропиональ осаждается из реакционного раствора добавлением воды.

Поливинилвалераль получается из поливинилацетата (Амер. п. 2162680) путем растворения 42.4 г поливинилацетата (молекулярный вес 12 000—13 000) в 285 г метанола. К раствору добавляется 18.7 г валерианового альдегида и 20 г  $H_2SO_4$  (1.84), растворенной в 20 г метанола. Смесь перемешивается и выдерживается при температуре  $30^\circ$  в течение 65 час., после чего разбавляется метанолом и поливинилвалераль осаждается добавлением воды. Продукт содержит 57% валеряля.

Наблюдалось,\* что при ацеталировании поливинилового спирта алифатическими альдегидами в присутствии  $HCl$  степень ацеталирования (при прочих равных условиях) увеличивалась с увеличением числа атомов углерода в альдегиде. Та же тенденция отмечена при ацеталировании в бензоле и дихлорэтаноле. Реакция между лауриновым альдегидом и поливиниловым спиртом может быть осуществлена, например (Герм. п. 638814), в среде не смешивающихся с водой растворителей (дихлорметан, дихлорэтан), для чего смешивают 88 г поливинилового спирта, 300 г дихлорэтана, 184 г лауринового альдегида и 0.1 г концентрированной  $H_2SO_4$  и нагревают смесь до кипения под обратным холодильником при перемешивании. Реакция ведется при отгонке смеси реакционной воды и растворителя. Реакция заканчивается, когда отгоняется примерно 18 г воды.

П а л ь м и т и н о в ы й а л ь д е г и д реагирует с поливиниловым спиртом в присутствии  $HCl$ ,\*\* причем достигается максимальная степень замещения около 82%. Поливинилпальмиталь не растворим в обычных растворителях, но набухает в бензоле, четыреххлористом углеороде, хлороформе и пиридине, размягчается при температуре  $20-30^\circ$  и имеет удельный вес 0.94.

Ряд ацеталей поливинилового спирта и насыщенных алифатических альдегидов был синтезирован Фитцхью и Крози.\*\*\* В качестве исходного продукта авторы применяли поливиниловый спирт, полученный гидролизом поливинилацетата, имевшего вязкость молярного раствора в бензоле около 60 сп.

Ацетали ацетальдегида, пропионового альдегида и изомасляного альдегида были получены конденсацией в присутствии серной кислоты с поливиниловым спиртом в этаноле.

Не растворимые в этаноле ацетали 2-этилмасляного альдегида, н-гексилового альдегида, н-гептилового альдегида и 2-этилгексилового альдегида были приготовлены в смеси диоксана и этанола.

Ацеталирование производилось в круглодонной колбе из стекла пирекс, снабженной обратным холодильником, через центр которого проходила ось пропеллерной мешалки, вращающейся со скоростью от 1000 до 1800 об./мин.

После завершения реакции, спустя 4—40 час., при температуре от  $40$  до  $75^\circ$  полимер осаждался в виде гранул при постепенном добавлении воды, сопровождающемся энергичным перемешиванием. Полимеры были высушены при  $55-60^\circ$ . Содержание гидроксильных групп определялось ацетилированием в пиридине, содержание эфирных групп — омылением в пиридине и метаноле, содержание летучих — сушкой в течение 1 часа при  $105^\circ$ . Условия и результаты опытов приведены в табл. 143.

\* Okamura, Motoyama, J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect., 55, 774 (1952).

\*\* Noma, Sone, Chem. High Polymers (Japan), 4, 50 (1947).

\*\*\* Fitzhugh, Crozier, J. Polymer Sci., 8, 225 (1952).

Таблица 143

**Результаты ацеталирования поливинилового спирта при различных условиях опыта**

| Альдегид                             | Количество альдегида, г на 100 г поливинилового спирта | Реакция     |                 | Анализ    |                         |
|--------------------------------------|--|-------------|-----------------|-----------|-------------------------|
|                                      |  | время, час. | температура, °C | % летучих | % поливинилового спирта |
| Паральдегид . . . . .                | 50   | 69          | 40              | 0.75      | 11.8                    |
|                                      | 67   | 40          | 60              | —         | 9.1                     |
|                                      | 90   | 69          | 60              | 1.38      | 7.1                     |
| Пропионовый альдегид . .             | 57.5   | 4           | 75              | —         | 19.7                    |
|                                      | 67   | 4           | 75              | —         | 16.7                    |
|                                      | 82   | 4           | 75              | —         | 13.7                    |
|                                      | 93   | 4           | 75              | —         | 10.3                    |
| Изомасляный альдегид . .             | 66   | 4.5         | 75              | 1.3       | 25.3                    |
|                                      | 62   | 5           | 75              | 1.5       | 19.8                    |
|                                      | 100  | 5           | 73              | 3.0       | 12.9                    |
| Масляный альдегид . . .              | 53   | 7           | 75              | 0.8       | 25.4                    |
|                                      | 76   | 5           | 75              | 1.4       | 15.8                    |
|                                      | 100  | 5           | 75              | 1.2       | 12.0                    |
| 2-Этил-масляный альдегид .           | 92   | 18          | 75              | 0.4       | 21.7                    |
|                                      | 100  | 16          | 75              | 1.1       | 17.5                    |
|                                      | 98   | 17          | 75              | 0.8       | 15.4                    |
| н.-Гексиловый альдегид .             | 79   | 16          | 75              | 0.5       | 24.5                    |
|                                      | 87   | 16          | 75              | 1.6       | 19.3                    |
|                                      | 90   | 16          | 75              | 1.1       | 15.9                    |
|                                      | 106  | 16          | 75              | 1.0       | 12.1                    |
| н.-Гептиловый альдегид .             | 90   | 16          | 75              | 0.9       | 20.0                    |
|                                      | 100  | 16          | 75              | 1.2       | 19.3                    |
|                                      | 104  | 16          | 75              | 1.0       | 15.2                    |
|                                      | 109  | 16          | 75              | 1.0       | 13.2                    |
| 2-Этил-гексиловый альдегид . . . . . | 102  | 17          | 75              | 2.2       | 19.3                    |
|                                      | 123  | 18          | 75              | 2.3       | 14.1                    |
|                                      | 135  | 17          | 75              | 1.1       | 12.7                    |
|                                      | 165  | 17          | 75              | 3.8       | 6.3                     |

Ацетали поливинилового спирта и ненасыщенных альдегидов (акролеина кротонового альдегида и др.) получают, например, следующим образом (Фр. п. 873366). 50 г поливинилацетата растворяются в смеси 50 г этилового спирта, 43 г этилацетата, 50 г воды и 3.5 г  $H_2SO_4$ . К смеси добавляется 30 г акролеина. Через 6—8 час. исчезает запах акролеина. При дальнейшем стоянии реакционная масса становится вязкой. Затем масса нагревается на водяной бане в течение часа, после чего серная кислота нейтрализуется уксуснокислым натрием или углекислой содой и поливинилакрональ осаждается водой, промывается и высушивается. Поливинилакрональ получается также и из поливинилового спирта.\*

Поливинилкротональ получается (Амер. п. 2527495) при реакции поливинилового спирта с большим избытком кротонового альдегида (4 эквивалента на 1 эквивалент поливинилового спирта). Реакция проводится в метиловом спирте в присутствии 1%  $H_2SO_4$  в качестве катализатора

\* M o t o y a m a O k a m u r a, Chem. High Polymers (Japan), 8, 80 (1951).

и завершается в течение 6 час. при температуре 55°. Полученный поливинилкротональ содержит до 95 вес.% ацетала и растворим в метиловом и этиловом спиртах, дихлорэтане, диоксане и пиридине. При нагревании в присутствии серы или перекисей поливинилкротональ переходит в неплавкое и нерастворимое состояние.

По другому предложению (Канад. п. 490065), реакция ведется при соотношении не меньше 3 эквивалентов кротонового альдегида на 1 эквивалент поливинилового спирта, содержащего не более 30% винилацетата, в присутствии серной кислоты, при применении растворителя (содержащего не меньше 75% метанола), взятого в количестве от 600 до 2000 г на 100 г поливинилового спирта. В водной среде реакция поливинилового спирта с кротоновым альдегидом может осуществляться следующим образом (Фр. п. 695300). К раствору 100 г поливинилового спирта в 4000 г воды добавляют 80 г кротонового альдегида и 20 г концентрированной соляной кислоты. Полученная смесь подвергается нагреванию при перемешивании. Поливинилкротональ осаждается из реакционного раствора в виде губчатой массы.

В связи с тем, что ненасыщенные ацетали поливинилового спирта нерастворимы в органических растворителях, рекомендуется поверхностная обработка пленок из поливинилового спирта ненасыщенными альдегидами в целях придания им свойств нерастворимости. Могут применяться акролеин, кротоновый альдегид и др. (Амер. п. 2441470). Например, пленка из поливинилового спирта погружается на 30 мин. в ванну, состоящую из кротонового альдегида — 10 г, этанола — 8 г, воды — 9 г и  $H_2SO_4$  — 1 г. Полученная после такой обработки пленка неплавка и не растворима в воде, этаноле, этиллактате и толуоле. Альдегид можно вводить в поливиниловый спирт и до изготовления изделия, которое затем погружается в ванну, содержащую другие необходимые компоненты для обработки. Степень придания нерастворимости зависит от длительности обработки и температуры ванны.

**Алкоксиацетали поливинилового спирта.** Продукты реакции поливинилового спирта с алкоксиальдегидами (метоксиацетальдегидом, этоксиацетальдегидом, 2-метоксиэтоксиацетальдегидом, 2-н.-пропоксиацетальдегидом, тетрагидрофуруилоксиацетальдегидом, 3-метоксипропиональдегидом) отличаются от обычных поливинилацеталей своей растворимостью в воде и органических растворителях даже при степени ацеталирования 80% и выше. Эти ацетали получались различными методами,\* а именно: а) из поливинилацетата путем одновременного его гидролиза в спиртовом растворе и конденсации с соответствующим альдегидом; б) конденсацией поливинилового спирта с альдегидом; в) реакцией поливинилового спирта с диэтилацетатами, которые при гидролизе освобождают соответствующий альдегид, реагирующий с поливиниловым спиртом (переацеталирование).

П о л и в и н и л м е т о к с и а ц е т а л ь синтезировался следующим образом. К высоковязкому поливиниловому спирту (11 г), суспендированному в дихлорметане (250 мл), добавляют метоксиацетальдегид (11.7 г), воду (4 мл) и  $HCl$  (1 мл). Реакция ведется в двухгорлой круглодонной колбе емкостью 0.5 л, снабженной механической мешалкой, водяной ловушкой и холодильником, что допускает удаление воды при азеотропной перегонке. Во время реакции поливиниловый спирт набухает и после окончания ацеталирования растворяется в растворителе. Раствор

\* Beal, Thor, J. Polymer Sci., 1, 540 (1946).



нейтрализуется 1 г КОН в этаноле. Осаждение ацетала производится путем выливания раствора в дихлорметане в воду (1 л) и удаления органического растворителя отгонкой с паром. Продукт высушивается сначала на воздухе и затем под вакуумом при 40°. Анализ свободных гидроксильных групп показал 87% замещения.

Низкозамещенный ацеталь приготавливался тем же способом, только применялось меньшее количество метоксиацетальдегида (5.3 г). Продукт реакции при этом набухает, но не растворяется в дихлорметане. Он изолируется тем же способом, как и в предыдущем случае. Анализ показал 54% замещения.

При использовании в качестве исходного продукта поливинилацетата (21.1 г), последний растворялся в смеси этанола (200 г) и бензола (50 мл). К раствору добавлялись метоксиацетальдегид (10.5 г) и HCl (15 мл). Раствор нагревался в течение 7 дней до 40°. Продукт изолировался осаждением в воду, содержащую бикарбонат, и отгонкой растворителя. Анализ показал степень ацеталирования 72%. Остаточных ацетатных групп не было обнаружено.

В другом опыте реакция велась, как и в предыдущем случае, только было применено 2.5 г метоксиацетальдегида. Получился продукт со степенью ацеталирования 42%. Ацетатных групп найдено не было.

Поливинилметоксиацеталь может быть получен и путем переацеталирования. Например, 24 г поливинилацетата и 20 г диэтилацеталь-метоксиацетальдегида растворяют в 20 г этилацетата и 30 г 95%-го спирта. К раствору добавляют 2.1 мл концентрированной  $H_2SO_4$  (удельный вес 1.84), растворенных в 4 мл воды. Полученная смесь оставляется стоять при 30° в течение 7 дней. После этого реакционную смесь выливают в теплую (50°) воду. Осаждается белый волокнистый материал, который темнеет на воздухе при высыхании. Содержание гидроксильных групп в полимере около 10% по расчету на поливиниловый спирт и содержание ацетатных групп 1.4% из расчета на поливинилацетат (Амер. п. 2356479).

Поливинилэтоксиацеталь и ряд других алкоксиацеталей синтезировались из поливинилового спирта аналогичными методами (поливинил-2-н.-пропоксиэтоксиацеталь, поливинил-2-метоксиэтоксиацеталь, поливинилтетрагидрофурфурилоксиацеталь, поливинилметоксипропиональ и др.).

Поливинил-2-метоксиэтоксиацеталь получался методом переацеталирования. 2-метоксиэтоксиацетальдегиддиэтилацеталь (36.0 г) разбавлялся дихлорэтаном (250 мл) и водой (9 мл).

Реакция велась в течение 2 час. в двухгорлой колбе емкостью 500 мл, снабженной механической мешалкой и обратным холодильником. Высоковязкий поливиниловый спирт (11 г) добавлялся к реакционной смеси, и между колбой и обратным холодильником помещалась ловушка для воды. Далее работа велась, как описано при получении поливинилметоксиацетала. Анализ показал 83% ацеталирования.

Поливинилалкоксиальдегидные ацетали можно разделить на две группы: 1) ацетали со степенью замещения 80% и выше и 2) ацетали со степенью замещения ниже 80%. Ацетали первой группы имеют растворимость в органических растворителях, одинаковую с обычными поливинилацетальными смолами, что видно из табл. 144. Все они — термопластические продукты. Ацетали второй группы менее подвержены действию органических растворителей по мере снижения степени их замещения. В общем эти продукты растворимы в смеси воды и спирта.

Отличительной характеристикой этих полимеров является своеобразное поведение их по отношению к воде. Все они растворимы в холодной воде и теряют растворимость при определенной температуре. Результаты показывают, что температура коагуляции зависит от примененного при приготовлении поливинилацетата альдегида и от степени замещения. Вязкость исходного поливинилового спирта не оказывает большого влияния на температуру коагуляции.

Таблица 144

## Растворимость поливинилалкоксальдегидацеталей

| Поливинилацеталь                        | Степень замещения, % | Ацетон                          | н.-Бутанол | Бутилцеллозоль | Бутил-ацетат | Диоксан | Бензол | Дихлорметан |
|---|----------------------|---------------------------------|------------|----------------|--------------|---------|--------|-------------|
|   | 87                   | р                               | г          | чр             | г            | р       | г      | р           |
|   | 78                   | н                               | г          | р              | чр           | р       | г      | р           |
| Метоксиацеталь . . . . .                | 54                   | Растворим в смеси спирта и воды |            |                |              |         |        |             |
|   | 50                   |                                 |            |                |              |         |        |             |
|   | 48                   |                                 |            |                |              |         |        |             |
|   | 42                   |                                 |            |                |              |         |        |             |
|   | 42                   |                                 |            |                |              |         |        |             |
| Этоксиацеталь . . . . .                 | 85                   | р                               | чр         | чр             | чр           | р       | р      | р           |
| 2-метоксиэтоксиацеталь . . .            | 83                   | р                               | р          | р              | р            | р       | р      | р           |
| 2-этоксизетоксиацеталь . . .            | 83                   | р                               | р          | р              | р            | р       | р      | р           |
|   | 72                   | н                               | чр         | р              | чр           | чр      | н      | р           |
|   | 60                   | Растворим в смеси спирта и воды |            |                |              |         |        |             |
| 1-н.-пропоксиэтоксиацеталь .            | 89                   | р                               | р          | р              | р            | р       | р      | р           |
| Т-трагидрофурфурилоксиацеталь . . . . . | 85                   | н                               | р          | р              | р            | р       | н      | р           |
| 3-метоксипропиональ . . . . .           | 83                   | н                               | р          | р              | р            | р       | р      | р           |

Примечание. р — растворим; чр — растворим частично; г — образуется гель; н — не существует.

В табл. 145 приведена температура коагуляции полимеров групп I и II. Следует заметить, что предел растворимости в воде этих полимеров снижается с повышением молекулярного веса альдегида. Например, поливинилметоксиацеталь растворим в воде до 34.5°, тогда как этоксиацеталь растворим только до 16.5°. Особенно интересен тот факт, что поливинил-2-н.-пропоксиэтоксиацеталь растворим в воде только до 3°.

Ацеталирование поливинилового спирта ароматическими альдегидами. Ацеталирование может быть осуществлено рассмотренными общими методами. Так (Брит. п. 361910), суспензия поливинилового спирта в этаноле, содержащая HCl, обрабатывается при температуре 0—60° бензальдегидом. Получаемый поливинилбензаль выделяется из реакционной среды обычными методами. Получение поливинилбензала в водной среде может вестись следующим образом: к 150 г водного 12%-го раствора поливинилового спирта, содержащего 2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, добавляют 20 г бензальдегида. Смесь нагревается на водяной бане до осаждения продукта реакции.

Для получения поливинилбензалей и поливинилнафталей (Пат. США 928323) соответствующий альдегид диспергируют в водном растворе поливинилового спирта с концентрацией 1—10% и выдерживают при 1—2° и pH 0.5—2.6. Молекулярное отношение альдегида к поливинилому спирту составляет 0.1—0.8 : 1. При использовании поливинилового

Таблица 145

## Температура коагуляции поливинилацетатей из водных растворов

| Поливинилацеталь                            | Вязкость * | Степень замещения, % | Температура коагуляции, °C |
|---|------------|----------------------|----------------------------|
| Метоксиацеталь . . . . .                    | Высокая    | 87                   | 34.5                       |
|   | Средняя    | 86                   | 35.0                       |
|   | Низкая     | 85                   | 36.5                       |
|   | Высокая    | 78                   | 35.0                       |
|   | »          | 72                   | 35.0                       |
|   | »          | 54                   | 39.0                       |
|   | »          | 50                   | 47.0                       |
| Этоксиацеталь . . . . .                     | »          | 48                   | 52.0                       |
|   | »          | 42                   | 65.0                       |
| 2-метоксизетоксиацеталь . . . . .           | »          | 85                   | 16.5                       |
| 2-этоксизетоксиацеталь . . . . .            | »          | 83                   | 45.0                       |
| 2-этоксизетоксиацеталь . . . . .            | »          | 83                   | 28.5                       |
|   | Средняя    | 72                   | 29.0                       |
|   | Высокая    | 60                   | 31.5                       |
| 2-н.-Пропоксиэтоксизетоксиацеталь . . . . . | »          | 89                   | 3.0                        |
| Тетрагидрофурфурилацеталь . . . . .         | »          | 85                   | 16.5                       |
| 3-метоксипропиональ . . . . .               | »          | 83                   | 10.0                       |

спирта, почти не содержащего ацетильных групп, в процессе реакции ацеталируют  $\geq 30\%$  ОН-групп. Если же для реакции применяют поливиниловый спирт, содержащий  $\leq 20\%$  ацетильных групп, ацеталирование проводят до замещения 20—60% ОН-групп. Можно также использовать поливиниловый спирт, частично ацеталированный алифатическими альдегидами. Реакцию можно проводить в присутствии эмульгаторов или вводить готовую эмульсию альдегида в растворе поливинилового спирта. Например, раствор 43 г поливинилового спирта, содержащего 5% ацетильных групп и 1.7 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в 812 мл воды, добавляют к эмульсии 41 г бензальдегида в 95 г 2%-го раствора диоктилсульфосукцината Na, перемешивают (1100 об./мин.) 1 час при температуре 60—70°, отфильтровывают продукт, промывают разбавленным водным раствором аммиака и сушат. Поливинилбензаль содержит 48.5% незамещенных ОН-групп и имеет размер частиц  $\leq 7 \mu$  (70% частиц имеют размеры  $\sim 3 \mu$ ). Ушаков и Гавурина изучали ацеталирование поливинилового спирта бензойным, анисовым, салициловым альдегидом и фурфуролом. Реакция осуществлялась в гетерогенной (из поливинилового спирта) и гомогенной (из поливинилацетата) среде. Исходным сырьем для синтеза поливинилацетатей служил поливиниловый спирт, полученный омылением поливинилацетата в растворе этилового спирта в присутствии серной кислоты в качестве катализатора. Поливиниловый спирт характеризовался глубиной омыления и молекулярным весом, определявшимся вискозиметрически. Был применен поливиниловый спирт с молекулярным весом 20 000—25 000 и содержанием 2—4% ацетатных групп (весовых). Все альдегиды подвергались перегонке и анализировались на содержание гидроксильных групп гидроксиламиновым методом.

\* Означает степень вязкости поливинилового спирта или ацетата, применяемого при приготовлении ацетала.

Гетерогенное ацеталирование проводилось в водной среде при молярном соотношении поливинилового спирта и альдегида и при pH среды равном 1.9. В качестве катализатора применялась муравьиная кислота. Ацеталирование начиналось при комнатной температуре, и затем температура постепенно повышалась. В процессе ацеталирования происходило выпадение продуктов ацеталирования из раствора. После соответствующей очистки и высушивания до постоянного веса полученные ацетали анализировались. Синтезированные продукты характеризовались химическим составом и растворимостью. Определялась свободная кислотность поливинилацетала и содержание в нем ацетатных и гидроксильных групп. Определение ацетатных групп производилось омылением 0.1 н. раствором едкого натра с обратным оттитровыванием избытка щелочи. Определение гидроксильных групп производилось методом фталирования в пиридиновом растворе. По аналитически найденным массовым содержаниям ацетатных и гидроксильных групп было рассчитано молярное содержание всех трех функциональных групп (ацетальных, гидроксильных и ацетатных) в молекуле поливинилацетала.

Характеристики некоторых типичных образцов ацеталей, полученных гетерогенным методом, приведены в табл. 146.

Ниже описываются особенности процесса получения ацеталей с каждым из примененных альдегидов.

Ацеталирование бензальдегидом. Навеска поливинилового спирта растворялась в воде, и в растворе было добавлено рассчитанное количество муравьиной кислоты и бензальдегида.

Таблица 146

Характеристика свойств ароматических ацеталей поливинилового спирта (гетерогенное ацеталирование)

| Поливинилацетали            | Выход, в % к весу поливинилового спирта | Кислотность, в м. экв. на 1 г продукта | Степень замещения, мол. % |                 |             | Растворимость |                 |        |            |              |        |              |        |         |                     |
|-----------------------------|---|--|---------------------------|-----------------|-------------|---------------|-----------------|--------|------------|--------------|--------|--------------|--------|---------|---------------------|
|                             |   |  | ацеталь                   | виниловый спирт | винилацетат |               |                 |        |            |              |        |              |        |         |                     |
|                             |   |  | ацеталь                   | виниловый спирт | винилацетат |               |                 |        |            |              |        |              |        |         |                     |
| Бензаль . . . . .           | 110.7<br>133                            | 9.0<br>12.5                            | 35.4<br>50.7              | 61.5<br>43.9    | 3.1<br>5.4  | спирт         | бутановый спирт | ацетон | этилацетат | диэтилацетат | бензол | спирт-бензол | толуол | пиридин | уксусная муравьиная |
| Анисовый альдегид . . . . . | 67<br>90                                | 14.8<br>28.5                           | 35.4<br>37.0              | 58.8<br>56.8    | 5.8<br>6.2  | спирт         | бутановый спирт | ацетон | этилацетат | диэтилацетат | бензол | спирт-бензол | толуол | пиридин | уксусная муравьиная |
| Салицилаль . . . . .        | 100                                     | 10.3                                   | 52                        | 48              | —           | спирт         | бутановый спирт | ацетон | этилацетат | диэтилацетат | бензол | спирт-бензол | толуол | пиридин | уксусная муравьиная |
| Фурфураль . . . . .         | —                                       | —                                      | —                         | —               | —           | спирт         | бутановый спирт | ацетон | этилацетат | диэтилацетат | бензол | спирт-бензол | толуол | пиридин | уксусная муравьиная |

Примечание. р — растворим; н — нерастворим; — — набухает.

Реакция проводилась на холоду в течение 5 час. и затем при температуре  $60^{\circ}$  в течение 1 часа. Тотчас же после смешения компонентов началось выпадение осадка в виде белых, слипающихся при стоянии зерен. Осадок отделялся фильтрованием и промывался последовательно холодной и горячей водой. В процессе промывок, особенно горячих, наблюдалось сильное набухание ацетала. Для осуществления дальнейших манипуляций продукт промывался ацетоном. Промытый ацеталь был высушен до постоянного веса и проанализирован.

**Ацеталирование анисовым альдегидом.** При добавлении к водному раствору поливинилового спирта анисового альдегида и катализатора (муравьиная кислота), а также при длительном хранении этой смеси (20 час.) при комнатной температуре выпадения осадка не наблюдалось. Процесс ацеталирования осуществлялся при повышенной температуре с постепенным подъемом температуры от  $70$  до  $100^{\circ}$ . Реакция длилась 9 час. При остывании раствора продукт реакции выпадал в виде резинообразного кома. Измельченный ацеталь был промыт водой, а затем ацетоном (на холоду или при нагреве) и высушен до постоянного веса.

**Ацеталирование салициловым альдегидом.** Ацеталирование проводилось в течение 23 час., при постепенном подъеме температуры от  $60$  до  $100^{\circ}$ . Выпадения осадка из горячей реакционной смеси не наблюдалось. При охлаждении из раствора выделялся резинообразный продукт, расплывавшийся при нагреве. Полученный ацеталь был измельчен, промыт холодным, а затем горячим ацетоном и высушен в вакууме.

**Ацеталирование фурфуролом.** Для реакции был применен свежеперегнанный фурфурол. Ацеталирование проводилось в течение 2.5 час. при постепенном подъеме температуры от  $35$  до  $60^{\circ}$ . Продукт ацеталирования выпал в виде мягкой комкующейся массы, окрашенной в фиолетовый цвет. Отмывка продукта была сильно затруднена склонностью его к комкованию. Анализ ацетала не проводился, так как растворы, подлежащие титрованию, были интенсивно окрашены.

Результаты проведенных экспериментов свидетельствуют о том, что гетерогенное ацеталирование поливинилового спирта ароматическими альдегидами протекает (в указанных условиях) с образованием продуктов средних степеней ацеталирования (35—50 мол. %), растворимых в пиридине, уксусной и муравьиной кислоте, сильно набухающих в воде.

**Гомогенное ацеталирование.** Реакционной средой для гомогенного ацеталирования служила уксусная кислота (93%-я). Ацеталирование проводилось при молярном соотношении поливинилового спирта и соответствующего альдегида. Концентрация поливинилового спирта в реакционном растворе составляла 10%. Катализатором служила серная кислота, взятая в количестве 3% от веса раствора. Поливиниловый спирт предварительно растворялся в уксусной кислоте. К раствору добавлялось рассчитанное количество соответствующего альдегида и катализатора. Длительность ацеталирования во всех опытах составляла 15 час., температура реакции  $60^{\circ}$ . Продукты ацеталирования осаждались при добавлении воды к уксуснокислому реакционному раствору. После переосаждения и промывки продукты ацеталирования высушивались и анализировались. Характеристики некоторых полученных образцов приведены в табл. 147. Специфические особенности процессов описываются ниже.

**Ацеталирование бензальдегидом.** Из гомогенного раствора, полученного при ацеталировании, продукты реакции были выделены при добавлении воды. Ацетали выпадали в виде белой скомкавшейся мягкой массы. Очистка производилась переосаждением из ацетонового раствора.

После переосаждения продукты приобрели волокнистую структуру. Дополнительно отмытые ацетали были высушены до постоянного веса в вакууме и проанализированы.

**Ацеталирование салициловым альдегидом.** В процессе осаждения водой продукты реакции выделялись в виде белых волокон, слипавшихся при прекращении перемешивания. Очистка продуктов ацеталирования производилась переосаждением водой из пиридинового раствора.

**Ацеталирование фурфуролом.** Для реакции ацеталирования применялся свежеперегнанный фурфурол. Реакция ацеталирования проводилась в токе углекислоты. Наблюдалось постепенное потемнение раствора, ставшего почти черным к концу реакции. При добавлении воды из раствора выпадал гелеобразный осадок темно-фиолетового цвета. Часть опытов по ацеталированию фурфуролом проводилась в запаянных ампулах, заполненных углекислотой. Однако и в этих опытах были получены интенсивно окрашенные продукты. Анализ продуктов принятыми методами не мог быть осуществлен из-за темной окраски растворов.

Гомогенное ацеталирование поливинилового спирта ароматическими альдегидами протекает (в указанных условиях) с образованием продуктов, содержащих 55—75 мол.% ацетальных групп. Различная растворимость одних и тех же поливинилацеталей, полученных по гомогенному и гетерогенному методам, обусловлена различной степенью замещения.

**Получение ацеталей поливинилового спирта, содержащих азот.** Оно может осуществляться различными методами. Поливинилацетали получают, например (Амер. пат. 256683), обработкой частично гидролизованного поливинилацетата

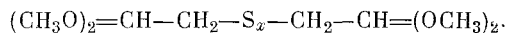
Таблица 147  
Характеристика свойств ароматических ацеталей поливинилового спирта (гомогенное ацеталирование)

| Поливинилацетали     | Выход, в % к весу поливинилового спирта | Кислотность, в мэкв. КОН на 1 г продукта | Степень замещения, мол. % |                 |             | Растворимость  |                 |        |            |              |        |               |        |        |                  |
|----------------------|---|--|---------------------------|-----------------|-------------|----------------|-----------------|--------|------------|--------------|--------|---------------|--------|--------|------------------|
|                      |   |  | ацеталь                   | виниловый спирт | винилацетат | этиловый спирт | бутиловый спирт | ацетон | этилацетат | диэтилацетат | бензол | спирто-бензол | толуол | нитрил | уксусная кислота |
| Бензаль . . . . .    | 97                                      | 10,3                                     | 69,5                      | 27,0            | 4,7         | нр             | нр              | р      | р          | р            | р      | р             | нр     | р      | р                |
| Салицидаль . . . . . | 103                                     | 8,0                                      | 74,5                      | 18,4            | 7,1         | нр             | нр              | р      | р          | р            | р      | р             | нр     | р      | р                |
| Фурфураль . . . . .  | 135                                     | 27,4                                     | 53,5                      | 27,9            | 18,6        | нр             | нр              | р      | н          | нр           | н      | н             | нр     | р      | р                |
|                      | —                                       | —  | —                         | —               | —           | нр             | нр              | —      | н          | нр           | —      | —             | нр     | —      | —                |

Примечание. р — растворим; нр — нерастворим; н — набухает.



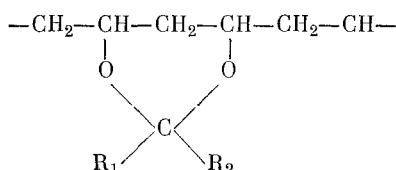
Кроме глиоксаля, в реакцию могут быть введены другие диальдегиды. Особенное внимание привлекает, в частности, ацеталирование с ацеталь-альфидами: \*



Ацеталирование поливинилового спирта хлоральдегидами, аминокеталирование и ацеталирование диальдегидами более подробно рассматривается в главе VII, применительно к модификации свойств синтетического волокна на основе поливинилового спирта.

### КОНДЕНСАЦИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА С КЕТОНАМИ

Кетоны реагируют с поливиниловым спиртом аналогично альдегидам с образованием кеталей общей формулы:



Однако прямая реакция «кеталирования» легко протекает только с циклическими кетонами (циклогексанон, метилциклогексанон и др.). С алифатическими кетонами эта реакция практически не идет. Однако кетали поливинилового спирта и алифатических или смешанных кетонов могут быть получены с помощью обменной реакции между поливиниловым спиртом и мономерными кетальными эфирными кетонами. Реакция с циклическими кетонами может осуществляться, например (Герм. п. 551968), следующим образом: смесь 100 г поливинилового спирта, 250 г этилового спирта, 100 г бензола, 130 г метилциклогексанона и 2 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  нагревают с обратным холодильником до  $80^\circ$ . Через 2—3 часа наступает полное растворение. Продукт реакции после отгонки растворителя с водяным паром промывают и высушивают в вакууме. Кеталь получается в виде мелкого порошка, растворимого в воде, растворимого в углеводородах и других органических растворителях.

Рекомендуется применять по крайней мере 20%-й избыток циклических кетонов (лучше 50—100%-й) из расчета на содержащиеся в поливиниловом спирте гидроксильные группы (Амер. п. 2238447) и вести реакцию при температуре  $50\text{—}80^\circ$  в присутствии спирта и катализатора (серная, фосфорная кислоты, фтористый бор, органические кислоты). При получении кеталей можно также исходить из поливинилацетата. Реакция с циклическими кетонами может осуществляться и в среде растворителей, не смешивающихся с водой. Поливиниловый спирт подвергался, например, ацеталированию циклогексаном в присутствии  $\text{HCl}$  в среде бензола при температуре  $50^\circ$  в течение 40 час. Степень замещения полученных кеталей \*\* достигала 49—79%.

Если исходить из поливинилацетата, то ацеталирование циклогексаном в присутствии  $\text{HCl}$  можно проводить в 90%-м этиловом спирте. В результате реакции, проведенной в течение 17 час., при температуре были получены кетали со степенью замещения 23—68%. Продукты

\* Kolloid. Z., Dec., 211 (1954).

\*\* N o m a, Chem. High Polymers (Japan), 4, 123 (1947).



со степенью замещения  $\sim 70\%$  растворимы во многих органических растворителях и размягчаются при температуре  $40^\circ$ . Согласно одному из предложений, поливинилацетат омыляют в безводном растворителе, например метаноле, в присутствии  $\text{HCl}$ , до получения продукта омыления, переходящего в водный раствор, но не образующего геля. Кетон (циклогексанон, бензофенон или ацетофенон) добавляется отдельными порциями. Реакционная масса сама разогревается, причем температура должна быть выше  $40^\circ$ . После длительного стояния, например в течение 18 час., кеталь осаждается выливанием в воду. Полученный кеталь растворим в органических растворителях.

Можно также сперва полимеризовать виниловый сложный эфир в водной эмульсии. Водная эмульсия затем обрабатывается циклогексаном в присутствии кислот и алкоголя (Фр. п. 827054; Брит. п. 482219, 499146, 499184). В качестве исходного продукта для получения кетала может быть использован и сополимер из двух различных сложных виниловых эфиров, причем реакция с кетонами (циклическими) может быть проведена или одновременно с омылением, или после омыления сополимера (Амер. п. 1939422).

В качестве растворителя предлагаются также минеральные кислоты (Фр. п. 827867; Брит. п. 484476). Для этого полимеры или сополимеры сложных виниловых эфиров растворяются в серной или соляной кислоте такой концентрации, чтобы продукт реакции также растворился в этой кислоте. Раствор обрабатывается с циклогексаном, ацетофеноном и другими кетонами при низкой температуре (от  $-10^\circ$  до комнатной температуры). Кеталь осаждается из реакционного раствора при добавлении воды. Реакция может быть также осуществлена с замещенными циклическими кетонами, например аминокетонами (*n*-аминоацетофенон, кетон Михлера) и др. (Фр. п. 848097; Брит. п. 509012). В упомянутых патентах наряду с циклическими кетонами указываются и алифатические, например ацетон, метилэтилкетон, диэтилкетон и др. Следует, однако, заметить, что реакция с этими кетонами практически не идет до сколько-нибудь значительной степени замещения.

Как уже указывалось, получение соответствующих кеталей легко осуществляется путем обменных реакций. Для конденсации с поливиниловым спиртом могут быть использованы различные кетали, например ацетондиэтилкеталь, метилэтилкетондипропилкеталь, 4-метоксибутанон(2)диметилкеталь, диметилкеталь бензилметилкетона и другие кетали различных кетонов формулы  $\text{R}_1-\text{CO}-\text{R}_2$ , в присутствии катализаторов и растворителей. В качестве катализаторов применяются соляная, серная, трихлоруксусная, *n*-толуолсульфокислота и др. В качестве растворителей пригоден или избыток самих кеталей, или такие соединения, как хлороформ, четыреххлористый углерод, дихлорметан, дихлорэтан и др. Температуры реакции должны быть несколько ниже температуры кипения и не выше  $130^\circ$  (Герм. п. 679792).

Помимо самого поливинилового спирта (так же как и при ацеталировании альдегидами), можно применять для реакции с кеталами его производные, содержащие свободные гидроксильные группы, например частично омыленные полиэфиры и др. Например, 100 г поливинилового спирта нагревают при  $60-80^\circ$  с 450 г ацетондиэтилкетала и 1 г концентрированной соляной кислоты при перемешивании. Через 1—2 часа поливиниловый спирт полностью растворяется. Поливинилацеталь выделяется в виде белого рыхлого порошка при смешивании реакционной смеси с водой при добавлении эмульгатора.

По другому примеру, 100 г поливинилового спирта вводится в реакцию с 200 г 4-метоксибутанон(2)диметилкетала в среде 1000 г дихлорэтана в присутствии 1 г *n*-толуолсульфокислоты при перемешивании при температуре 80—95°. Через 2 часа поливиниловый спирт растворяется. Выделение поливинилкетала осуществляется как в предыдущем примере. Аналогичные процессы описываются в ряде других источников (Амер. п. 2341306).

Реакция ведется, например, в среде безводного метанола. 550 г поливинилового спирта, 1640 г диэтоксипутанона, 2000 г безводного метанола и 11 г концентрированной  $H_2SO_4$  нагреваются при 55° в течение  $5\frac{1}{2}$  час., после чего кислый катализатор нейтрализуется метанольным раствором NaOH, реакционный раствор разбавляется до 10 л и отфильтровывается. Поливинилкеталь осаждается при добавлении к реакционному раствору воды при перемешивании и подвергается тщательной промывке. Получение кеталей поливинилового спирта путем обменных реакций может быть осуществлено и при использовании в качестве исходного материала не поливинилового спирта, а полимеров и сополимеров сложных виниловых эфиров. Например (Герм. п. 679762), 100 г поливинилацетата нагревают до 75—80° при перемешивании со смесью 320 г метилового спирта, 120 г ацетондиэтилкетала и 6 г 50%-й серной кислоты. Через 15—18 час. реакция заканчивается и продукт конденсации выделяется при разбавлении реакционной смеси водой.

### СМЕШАННЫЕ АЦЕТАЛИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Поливинилформали отличаются многими ценными для технического применения свойствами, однако они растворяются лишь в немногих органических растворителях, что препятствует их промышленному использованию в ряде случаев.

Поливинилэтиласти пригодны для различных целей в области техники пластиков. Они могут отливаться из растворов в обычных растворителях в виде прозрачной пленки или листа. Однако пленки и листы слишком хрупки для промышленного использования для многих назначений. Например, пленка слишком хрупка, чтобы служить подложкой для светочувствительных фотопленок. Попытки уменьшить хрупкость этилалей изменением их химического состава, а именно увеличением содержания гидроксильных групп, делают их слишком гидрофильными. Поливинилбутирали являются весьма термопластичными продуктами, что также в известной степени ограничивает область их применения.

Поливинилбензали имеют очень высокие температуры размягчения в сравнении с вышеупомянутыми поливинилацетатами, но плохо растворимы в обычных органических растворителях. В связи с указанным в некоторых случаях для получения продукта необходимых технических свойств применяется введение в макромолекулу поливинилового спирта различных альдегидов (или кетонов). Введение остатков различных альдегидов возможно путем или одновременного ацеталирования различными альдегидами, или последовательной обработки поливинилового спирта сначала одним, а затем другим альдегидом.

Ацеталирование смесью альдегидов осуществляется, в основном, с применением той же методики, что и при ацеталировании одним альдегидом. Следует, однако, иметь в виду, что различные альдегиды обладают различной реакционной способностью, вследствие чего оптимальные температуры ацеталирования поливинилового спирта различны для различных аль-

дегидов. При одновременном ацеталировании двумя или несколькими альдегидами единственным удовлетворительным методом для установления соотношения альдегидов в реакционной смеси, необходимого для получения смешанного поливинилацетата с желательным содержанием различных ацетальных групп, является проведение пробных опытов с изолированием и очисткой ацетата и аналитическим определением его состава (Фр. п. 777231).

Изготовление ацеталей из поливинилового эфира возможно, например в присутствии большого количества соляной кислоты со смесью двух альдегидов ( $\text{НСНО}$  и  $\text{СН}_3\text{СНО}$ ) при комнатной температуре. При перемешивании 20 кг поливинилацетата, 7.2 кг 40%-го формалина, 3.8 кг паральдегида, 4 кг денатурированного спирта и 40 кг соляной кислоты ( $22^\circ \text{В}$ ) получается раствор, из которого после 20 час. стояния при добавлении воды осаждается продукт ацеталирования. С повышением содержания  $\text{НСНО}$  ацеталь становится не растворимым в обычных органических растворителях.

Указывается также (Брит. п. 445565), что изготовление смешанных поливинилацеталей возможно при обработке частично или полностью омыленных поливиниловых эфиров несколькими различными альдегидами или выделяющими их веществами в присутствии растворителя и кислого катализатора. В качестве альдегидов упоминаются формальдегид, параформальдегид, паральдегид, бензальдегид. Взаимодействие с альдегидами может протекать одновременно с омылением или после него. В зависимости от применяемых альдегидов меняются свойства ацеталей.

Описывается также получение поливинилацеталей из двух альдегидов и поливинилового спирта в среде, состоящей из смеси 2 или 3 растворителей, например 38 ч. метанола и 62 ч. бензола или 100 ч. спирта, 135 ч. бензола и 13 ч. воды. Получение поливинилацеталей можно осуществить конденсацией поливинилового спирта или поливиниловых эфиров (Фр. п. 808586) при одновременном омылении с несколькими альдегидами или циклическими кетонами (формальдегид + ацетальдегид, ацетальдегид + масляный альдегид, формальдегид + масляный альдегид, формальдегид + циклогексанон), в присутствии конденсирующих агентов, как-то: соляной, серной, фосфорной, сульфоновых кислот, хлористого цинка и хлористого алюминия. Соляная кислота может применяться в больших количествах, так как при этом не замечается потемнения продукта. В качестве растворителя можно брать спирт и ацетон. Желательно применять избыточное количество альдегида и некоторое количество воды для устранения потемнения продукта. Излишнее количество воды ведет к снижению степени ацеталирования. В качестве поливиниловых эфиров упоминаются ацетат, бензоат, пропионат, смешанные полимеры винилацетата и винилхлорида и др. Вместо альдегидов можно применять соответствующие производные, например мономерные ацетали.

Смешанные поливинилацетали можно получить (Брит. п. 483222, 483223) при воздействии на поливиниловый эфир в омыляющей и ацетилирующей среде одновременно или последовательно масляным альдегидом и одним или несколькими другими альдегидами, например формальдегидом, ацетальдегидом, пропиональдегидом, циклогексаноном и др.

Получаемый ацеталь содержит до 5—30% незамещенных гидроксильных групп и до 50% эфирных групп. Температура реакции ацеталирования не должна превышать  $70^\circ$ , целесообразнее же держать ее в пределах  $30$ — $50^\circ$ . Недостаточное количество воды ведет к получению окрашенных продуктов, избыток воды снижает количество замещенных гидроксиль-

Поливинилэтиляль-*о*-хлорбензаль получается путем растворения 150 г дивинилацетата в 375 г этилового спирта (95%-го) и добавки к этому раствору при перемешивании 73 г *о*-хлорбензальдегида, 54 г паральдегида и 7,5 г соляной кислоты (удельный вес 1,18). Полученную смесь оставляют стоять при 40° в течение 5 дней, после чего выливают в воду для осад-

ждения ацетала. Полученный ацеталь тщательно промывается водой и высушивается. Ацеталь содержит около 2% ацетатных групп (считая на винилацетат) и около 9% гидроксильных групп (считая на виниловый спирт.).

Поливинилэтилаль-*м*-нитробензаль получается аналогичным образом при применении 79 г *м*-нитробензальдегида и 54 г паральдегида. Полученный при этом ацеталь содержит 4% ацетатных групп и около 5% гидроксильных групп. Ацетали, приготовленные из бензальдегида и масляного альдегида, отличаются чрезвычайно низкой влагопроницаемостью (Брит. п. 483223). Такие ацетали готовят, например, прибавлением 39.4 ч. бензальдегида и 240 ч. масляного альдегида к раствору 160 ч. поливинилацетата в 960 ч. спирта и 80 ч. концентрированной соляной кислоты (35%-й). Смесь оставляют в течение 8 дней при 40°, затем разбавляют спиртом, и ацеталь осаждается холодной водой. Образование ацетала с масляным альдегидом идет легче, чем с бензальдегидом. Ацеталь, полученный по вышеприведенному способу, содержит 5% бензала и 95% бутирала. Эти смешанные ацетали растворимы в смеси ацетона и метилового спирта.

Смешанные ацетали, содержащие три типа ацетальных групп, а именно: 1) ацетальдегидные и формальдегидные; 2) бензальдегидные или производные бензальдегида; 3) предельных алифатических альдегидов, содержащих 3—7 атомов С, причем эфирные и гидроксильные группы могут присутствовать в количестве до 20%, — получаются, например, следующим образом (Фр. п. 856334): к раствору 172 г поливинилацетата в 632 г этанола (95%-го) добавляют 26.8 г серной кислоты (удельный вес 1.84) и 10.6 г бензальдегида. Смесь нагревают до 70° в течение 2 час. Затем добавляют 23.8 г масляного альдегида и 70.4 г паральдегида и нагревают до 70° в течение 6 час. Смесь разбавляют двойным по объему количеством этилацетата и медленно выливают в воду. Осажденный ацеталь высушивается при 60—70°. По другому примеру, к 50 г поливинилацетата, растворенного в 125 г этанола (95%-го), добавляют 49 г *о*-хлорбензальдегида, 19.8 г гентальдегида, 1.75 г параформальдегида и 12.5 г HCl (удельный вес 1.18) и смесь оставляют стоять при 40° в течение 5 дней. Образовавшийся гель растворяется в 5<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-кратном по весу количестве воды, и раствор медленно выливается в воду.

Могут быть также получены ацетали-кетали поливинилового спирта при самом разнообразном сочетании замещающих групп при совместном воздействии альдегидов и ароматических кетонов на поливиниловый спирт, например (Герм. п. 681346), 100 г поливинилового спирта взбалтывают при температуре 15—30° с 750 г ацетофенона, 20 г паральдегида и 55 г серной кислоты (96%-й). Поливиниловый спирт быстро растворяется, и через короткое время раствор становится очень вязким. После нейтрализации содой избыточный ацетофенон удаляется отгонкой с водяным паром. Продукт конденсации получается в остатке в виде белого порошка, растворимого в дихлорметане, набухающего в спирте и не растворимого в петролейном эфире и воде. Для введения остатков кетонов совместно с альдегидами можно провести реакцию поливинилового спирта со смесью мономерных кеталей и ацеталей.

Смешанные алкоксиацетали поливинилового спирта получают \* следующим образом. Для получения поливинилметоксиацетала (80%)—бутирала (20%) в реакцию вводится 11 г высоковязкого поливинилового спирта, 9.4 г метоксиацетальдегида и 2.0 г масляного альдегида. Полу-

\* Beal, Thor, J. Polymer Sci., 1, 540 (1946).

чается продукт со степенью замещения  $\sim 86\%$ . Для получения такого же смешанного ацетала, но содержащего соответственно 60 и 40% замещающих групп, в реакцию на 11 г поливинилового спирта вводится 7.0 г метоксиацетальдегида и 4.0 г масляного альдегида, для содержания замещающих групп 20 и 80% — 2.3 г метоксиацетальдегида и 7.9 г масляного альдегида.

Таким же образом получают поливинилэтоксиацетальбутираль, поливинил-2-метоксизетоксиацетальбутираль, поливинилтетрагидрофурилоксиацетальбутираль, поливинил-2-этоксиацетальбутираль, поливинил-2-н-пропоксиэтоксиацетальбутираль, при различном соотношении замещающих групп.

### ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ АЦЕТАЛЕЙ

Поливинилформаль претерпевает изменение физических, химических и электрических свойств при нагревании до высокой температуры на открытом воздухе. Он переходит из окрашенной в соломенно-желтый цвет смолы с хорошими диэлектрическими свойствами в темно-коричневую хрупкую массу с высокой диэлектрической проницаемостью. Потеря растворимости дает возможности использовать измерение вязкости при изучении деградации поливинилформали. Однако инфракрасный спектр оказывается весьма ценным для изучения изменений в полимере во время процесса деградации. Инфракрасный спектр в сочетании с определением потерь веса и изменения окраски и химическим анализом был применен для изучения окислительной деградации поливинилформали.\* Изучались промышленные и полученные в лаборатории образцы поливинилформали. Промышленный образец содержал 6% свободных гидроксильных групп, 12% ацетильных групп, 0.9% влаги и 0.14% свободной кислотности и имел средний молекулярный вес  $\sim 32000$ . Лабораторные образцы синтезированы авторами по методу, описанному Ушаковым.\*\* Образцы А, В, С, А', В', С', 7, 6, 4 (табл. 148) были получены по этому методу из поливинилацетата или поливинилового спирта, в среде уксусной кислоты различной концентрации. Для некоторых полимеров применялось дополнительное ацеталирование свободных гидроксильных групп и добавочное омыление ацетильных групп.

Таблица 148

Состав образцов поливинилформали

| Полимер | % формали | % ацетата | % поливинилового спирта |
|---------|-----------|-----------|-------------------------|
| А       | 90.9      | 0.5       | 8.6                     |
| В       | 88.1      | 0.6       | 11.3                    |
| С       | 74.6      | 3.5       | 21.9                    |
| А'      | 88.1      | 9.8       | 2.1                     |
| В'      | 83.0      | 14.8      | 2.2                     |
| С'      | 68.4      | 29.5      | 2.1                     |
| 7       | 58.6      | 15.1      | 26.3                    |
| 6       | 81.0      | 14.8      | 4.2                     |
| 4       | 74.8      | 15.0      | 10.2                    |

\* Beachell, Fotis, Hucks, J. Polymer Sci., 7, 353 (1951).

\*\* С. Ушаков, ЖПХ, 19, 853 (1946).

Пленки поливинилформала отливались из 8—10%-го раствора смолы в тетрахлорэтано. Для определения потери веса пленки (0.02—0.05 г) отливались на стекле из пирекса, пластинках соли и тонких платиновых пластинках одинаковых размеров. Растворитель выпаривался под вакуумом в эксикаторе, и пленки высушивались до постоянного веса в воздушном шкафу при 75—80°. Пленки для исследования в ультрафиолетовом

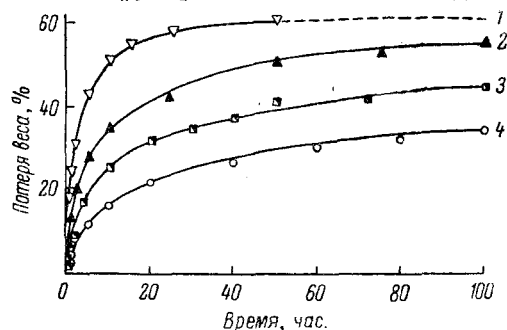


Рис. 71. Скорость потери веса поливинилформала.

1 — 225°; 2 — 200°; 3 — 175°; 4 — 150°.

свете и видимых лучах отливались на стеклянных пластинках и подвергались высушиванию. Пластины погружались в холодную воду на 5 мин., после чего пленки снимались со стеклянных пластинок и высушивались. Для инфракрасного анализа пленки отливались на соляных пластинках. При изучении каталитического влияния меди при старении пленки отливались и подвергались старению на пластинках меди, затем снимались для анализа путем растворения меди в ртути, промылись

разбавленной кислотой и дистиллированной водой и высушивались.

Потеря веса при старении пленок технических сортов поливинилформала на стеклянных пластинках исследовалась при 125, 150, 175, 200, 225°. Наблюдаемая потеря веса не является следствием одного процесса, но происходит в результате окисления и отщепления летучих продуктов. При 125° потери веса не было отмечено, но при более высокой температуре потеря веса увеличивается с повышением температуры (рис. 71). При всех температурах скорость потери веса начинает снижаться со временем после первых нескольких часов, что указывает на замедление процесса старения.

Процесс удовлетворяет уравнению первого порядка в начале старения, и при продолжении старения порядок изменяется. Энергия активации термического разложения, определенная графически по скорости в течение первых 4 час. старения, найдена равной 21 ккал/мол. Тип поверхности, на которую отливались пленки, оказывает значительное влияние на скорость старения (рис. 72). Уменьшение скорости на 5% было найдено для пленок, отлитых на платине и подвергавшихся старению при 150°. Значительно медленнее идет старение пленки, отлитой на соли. Платина деактивирует свободные радикалы и разлагает перекиси, чем и объясняется ее замедляющее воздействие на деструкцию поливинилформала. Соли вследствие их полярности и ионной проводимости обуславливают такую окружающую среду, в которой свободные радикалы способны стабилизироваться без деструкции.

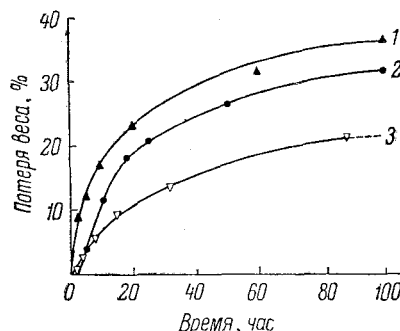


Рис. 72. Потеря веса поливинилформала.

1 — на стекле; 2 — на платине; 3 — на соли.

Изучению подвергалась скорость потери веса пленки различных поливинилформалей на стекле. Испытанию подвергались полимеры А, В, и С с постоянным содержанием ацетатных и различным — спиртовых групп и полимеры А', В' и С' с постоянным содержанием спиртовых и различным — ацетатных групп. Содержание формальных групп постоянно для полимеров А и А', В и В', С и С'. Результаты приведены на рис. 73.

Для полимеров с малым содержанием поливинилового спирта скорость деструкции увеличивается с увеличением содержания ацетатных групп и уменьшением содержания формальных групп. Полимеры показывают индукционный период около 4 час. при  $150^\circ$ , в продолжение которого пленки или увеличиваются в весе, или сохраняют постоянный вес. В течение индукционного периода не обнаруживается окисления пленок. После индукционного периода пленки быстро теряют в весе. Ацетатформали в общем теряют вес скорее, чем «спиртовые» формали. Это противоречит мнению, что ацетатные группы более стабильны в отношении к деструкции, чем гидроксиметильные группы. В общем потеря веса обратно пропорциональна содержанию формальных групп.

Для получения продуктов деструкции для анализа промышленный ацеталь подвергался старению в колбе и продукты разложения уносились

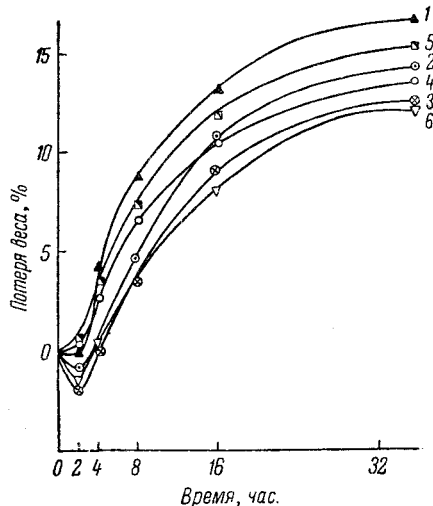


Рис. 73. Скорость потери веса различных поливинилформалей на стекле при  $150^\circ$ .

1 — полимер А; 2 — полимер В; 3 — полимер С; 4 — полимер А'; 5 — полимер В'; 6 — полимер С'.

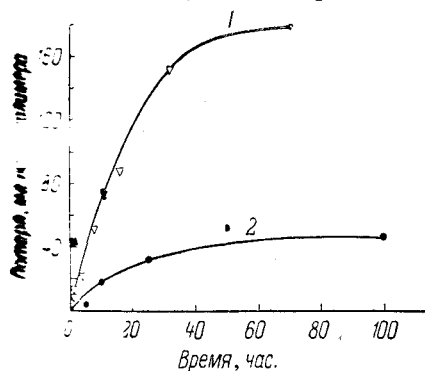


Рис. 74. Потеря веса поливинилформали при  $150^\circ$ .

1 — общая потеря; 2 — потеря формальдегида.

ацетатные и спиртовые группы стабильны, а формальные группы подвергаются деструкции.

Скорость деструкции поливинилформалей различного состава характеризовалась скоростью появления окрашивания пленки. Этот метод основан на допущении, что окраска усиливается пропорционально степени

струей сухого воздуха в ловушку, охлаждаемую твердой углекислотой. Выяснилось, что формальдегид составляет только небольшую долю в потере веса смолы (рис. 74). Другой продукт — желтое смолообразное вещество, экстрагируемое из подвергавшегося старению формали ацетоном, показало по инфракрасному анализу, что оно является поливинилформалем с низким содержанием формальных групп. Данные инфракрасного анализа показывают, что спектр этого растворимого в ацетоне продукта сходен со спектром исходного полимера, за исключением формальных полос, которые свидетельствуют о том,



деструкции полимера. Полученные данные подтверждают это. Сопоставление скорости появления окраски со скоростью потери веса привело к интересным результатам.

Не подвергавшиеся старению поливинилформальные пленки прозрачны и бесцветны, а при старении становятся желтыми, с переходом в коричневый и черный цвета. Это окрашивание изучалось по абсорбции ультрафиолетовых и видимых лучей спектра. Сравнение скорости появления окрашивания со скоростью потери веса показало их прямую зависимость. Если поливинилформаль теряет вес, то при этом окрашивается и если увеличивает вес в начальную стадию старения, то остается бесцветным. Отсюда очевидно, что развитие окраски непосредственно связано с деструкцией. Стабильность поливинилформалей оценивалась по скорости развития окрашивания. Скорость окрашивания ацетатформалей увеличивается до 10 час. старения и у полимеров с низким содержанием формальных групп является наибольшей после 64 час. В начальной стадии деструкции гидроксильные группы показывают стабилизирующее действие, а более поздние стадии зависят от содержания формальных групп, независимо от наличия ацетатных или гидроксильных групп.

Предполагается, что комбинационный эффект окисления и термической деструкции вызывает образование сопряженной системы карбонильных и этиленовых связей, способных окрашивать поливинилформальные пленки.

Для инфракрасного анализа пленки поливинилформала подвергались старению на пластинах соли при  $150^\circ$  в воздушном шкафу. На рис. 75 приведены изменения после 20 час. старения. Первичные изменения спектра обнаружили сильное увеличение интенсивности карбонильной полосы, снижение

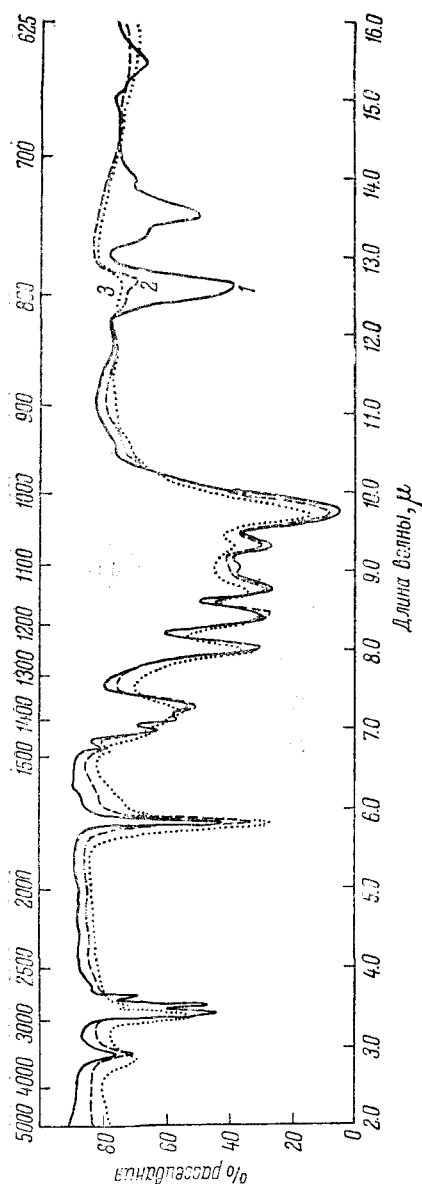


Рис. 75. Инфракрасный спектр поливинилформала, подвергнутого старению при  $150^\circ$ . 1 — не старел; 2 — старел в течение 3 час.; 3 — старел в течение 17 час.

полосы C—H и формальной полосы от 8 до  $10\mu$ . Появилась новая полоса при  $6.1\text{--}6.2\mu$ , приписанная вибрациям этиленовой связи. Гидроксильная полоса довольно постоянна, так что можно заключить, что карбонильная группа не образуется первоначально путем окисления гид-

роксильных групп в цепи. По той же причине следует, что неопределенность не является следствием дегидратации спиртовых групп. Снижение C—H и формальных полос показывает, что эти группы являются пунктами процесса окисления. Однако следует принять во внимание тот факт, что в течение первых нескольких часов старения поливинилформаль становится спитым, о чем свидетельствует быстрое развитие хрупкости и появление нерастворимости. Поперечные связи могут также оказывать влияние на уменьшение абсорбционных полос.

Ясно выраженная деструкция при старении от 20 до 500 час. обнаруживается по потере большинства характерных полос спектра и по появлению различных новых полос (рис. 76). Полосы C—H и формальных групп полностью исчезают, интенсивность карбонильной полосы в  $5.8 \mu$  также снижается, но в то же время начинают появляться полосы  $5.48 \mu$  и  $5.68 \mu$  после длительного старения.

Авторы допускают, что это происходит в результате взаимодействия карбонильных групп, образовавшихся вблизи друг друга, так что карбонильная полоса смещается к более высоким частотам. Полоса C=C при  $6.2 \mu$  продолжает усиливаться, и появляется новая полоса при  $11.0 \mu$  приписываемая образованию  $RCH=CH_2$  групп. Появление винильных групп, вероятно, обуславливается обрывом цепи, и они образуются только в последнюю стадию старения. Смещение и слияние полос  $2.9$  и  $2.4 \mu$  с образованием одной широкой полосы около  $3.0 \mu$  не было выяснено. Дальнейшее старение при  $150^\circ$  в течение 1700 час. оказывает мало влияния на спектр. Скорость старения при  $225^\circ$  была раз в 40 больше, чем при  $150^\circ$ , и изменения в спектре были того же типа. После старения в течение 176 час. этой повышенной температуре появилась новая полоса ( $7.5 \mu$ ), не наблюдавшаяся при старении при  $150^\circ$ , указывающая на образование метиль-

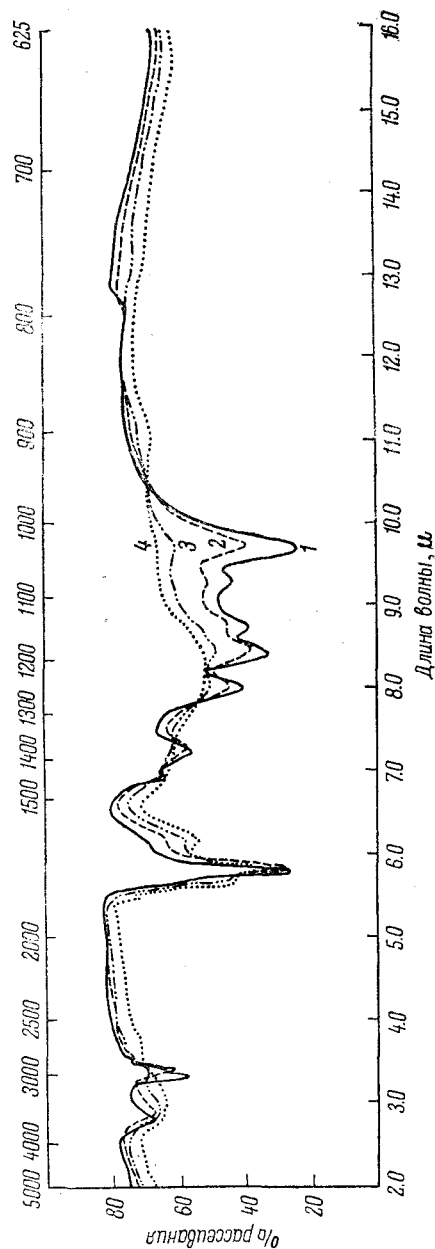


Рис. 76. Инфракрасный спектр поливинилформаль, подвергнутого старению.  
1 — в течение 34 час.; 2 — в течение 104 час.; 3 — в течение 276 час.; 4 — в течение 514 час.

ной группы после интенсивной деструкции. Этот факт приводит к заключению, что остаточный ацетат и гидроксильные группы в поливинилформале должны быть совершенно стабильными при  $150^\circ$  и не являются слабыми местами деструкции.

Для выяснения влияния гидроксильных и ацетатных групп на стабильность поливинилформала деструкции подвергались различные типы синтезированных формалей. Во-первых, анализировался при процессе старения поливинилформаль, не содержащий остаточных ацетатных групп. Было найдено, что появляется интенсивная карбонильная полоса при  $5.8 \mu$ . Скорость образования карбонильной группы сравнима со скоростью появления окрашивания этой же пленки. При деструкции формала, не содержащего гидроксильных групп, было найдено, что появляется слабая гидроксильная полоса, медленно усиливающаяся и расширяющаяся в направлении к длинным волнам.

На основании этого был сделан вывод, что при окислении поливинилформала образуются гидроксильные группы, но не в очень большом количестве.

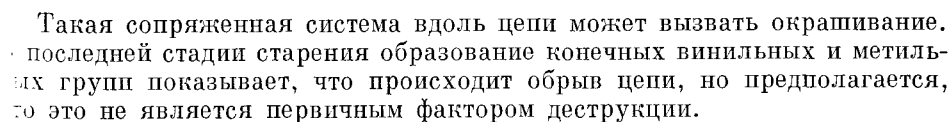
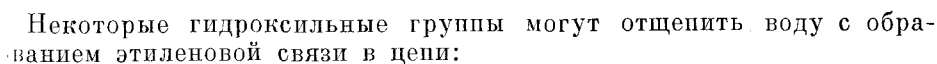
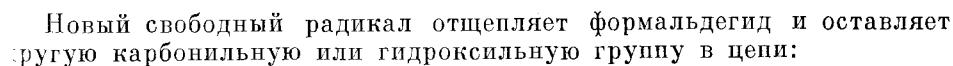
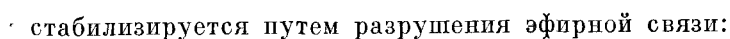
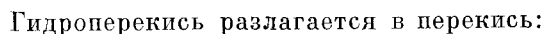
Серия полимеров А и А' анализировалась инфракрасным методом, и определялись потеря веса и степень их окрашивания. Полимеры (А и А') с высоким содержанием формальных групп оказались наиболее стабильными из всей серии полимеров. «Спиртовой» полимер более стабилен, чем «ацетатный». Скорость образования неопределенности не зависит от содержания спиртовых или ацетатных групп; это указывает на то, что преобладающее количество  $C=C$ -групп образуется в других местах молекулы. Скорость увеличения содержания карбонильных групп зависит от содержания формальных групп.

Так как ацетатная группа является стабильной, то потерю абсорбции следует приписать образованию поперечных связей в молекуле, которые могут задерживать вибрацию ацетатной группы. Влияние меди оказалось ускоряющим деструкцию поливинилформала (скорость деструкции на меди вчетверо больше, чем на соли).

Механизм окислительной деструкции поливинилформала, таким образом, весьма сложен. Поливинилформаль стареет главным образом вследствие окисления и образования поперечных связей. Признаки образования поперечных связей проявляются в потере растворимости сразу же после начала старения, в хрупкости материала и потере тонкой структуры в инфракрасном спектре. Химические изменения выясняются на инфракрасном спектре (появление гидроксильных и карбонильных групп). Это указывает, что окисление является первичным фактором деструкции. Карбонильные группы внутри цепей скорее образуются при окислении углерод-водородных связей и разрыве формального кольца, а не вследствие действия на остаточные гидроксильные и ацетатные группы.

Разрушение формального кольца, по-видимому, обуславливается действием свободных радикалов. Тот факт, что гидрохинон ингибирует деструкцию и необходимость наличия кислорода для процесса старения, придает большую правдоподобность свободнорадикальному механизму. Кроме того, предполагается, что разрушение формала не происходит вследствие кислотного расщепления, так как испытания показали, что серная кислота не ускоряет деструкции.

На основании изложенного авторы полагают, что возможный механизм разрушения формального кольца состоит в следующем — кислород действует на атом углерода:



Приведенные данные об окислительной деструкции поливинилформата могут быть в известной мере распространены и на другие ацетаты винилового спирта. Во всяком случае поведение ацетатных и гидроксильных групп в процессе деструкции не может претерпеть значитель-

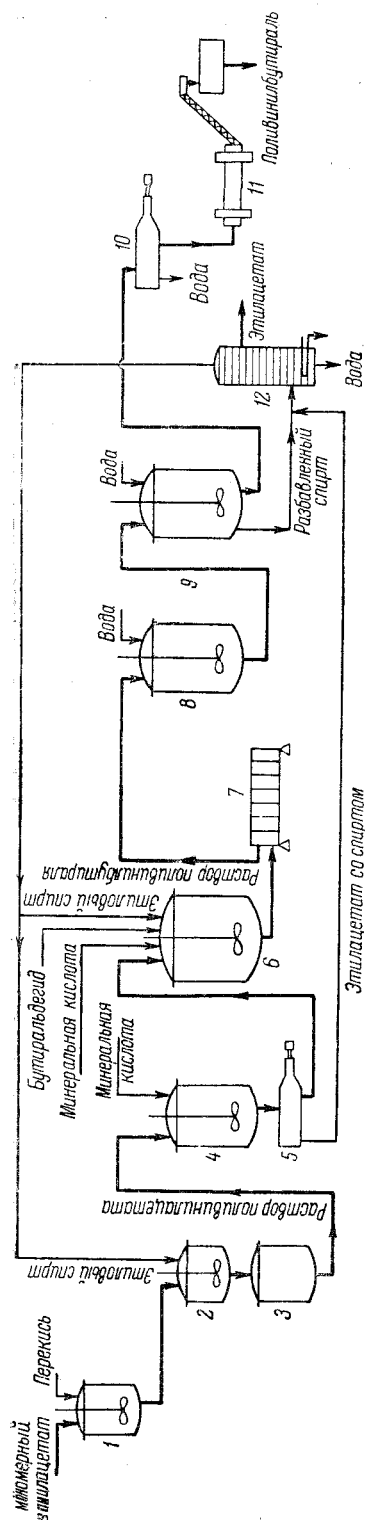


Рис. 77. Схема производства поливинилбутирала в среде смешивающихся с водой растворителей.

вальную ткань. Осаждение поливинилбутирала осуществляется в осадителе (8) путем разбавления реакционного раствора водой при перемешивании.

При соответствующей интенсивности размешивания и скорости добавки воды бутираль выпадает в виде частиц равномерной величины. Разбавленный маточник для регенерации спирта направляется в колонку (12). Бутираль промывается водой в промывном котле (9), затем отжимается на центрифуге (10) и высушивается в трубчатой вращающейся сушилке (11), в противотоке теплого воздуха. Высушенный продукт подвергается воздушной сепарации.

Процесс с применением уксусной кислоты в качестве растворителя. Это процесс, при котором получается бутираль в форме мелкого порошка, был разработан и поставлен на заводе в Бургаузене. Схема производства (включающая аппаратуру для получения ацетальей в водной среде) представлена на рис. 78. Поливиниловый спирт (10 вес. ч.) растворяется в котле (1) (из кислотоупорной стали) в 1000 вес. ч. уксусной кислоты (62%-й) при перемешивании при 90°. Полученный раствор охлаждается до 15,6° и к нему добавляется 16 1/2 ч. серной кислоты и 82 ч. масляного альдегида в 125 ч. ледяной уксусной кислоты. Смесь тщательно перемешивается в ацетальаторе из кислотоупорной стали (7). Температура доводится до 32°. Через несколько минут смесь становится все более и более вязкой и мутной, наконец, через 20 мин. бутираль начинает осаждаться в форме мелкого порошка.

Для завершения осаждения реакционная масса разбавляется водой, смола отфильтровывается на эмалированном фильтре (8) и несколько раз промывается дистиллированной водой для удаления кислоты. При последней промывке к воде добавляется 1% пиридина для нейтрализации последних следов кислоты. Готовый продукт отделяется на центрифуге (10) и высушивается при 38° в эмалированной сушилке (11). Основным недостатком этого процесса

вляется необходимость рекуперации уксусной кислоты. Фильтрат отфильтровывается от непрореагировавшего масляного альдегида, уксусной кислоты и серной кислоты. Слабая уксусная кислота отгоняется и концентрируется экстрагированием смесью, состоящей из этилацетата и бензола (55 : 15).

Для избежания кропотливого процесса рекуперации уксусной кислоты операция может быть модифицирована так, чтобы применять слабую

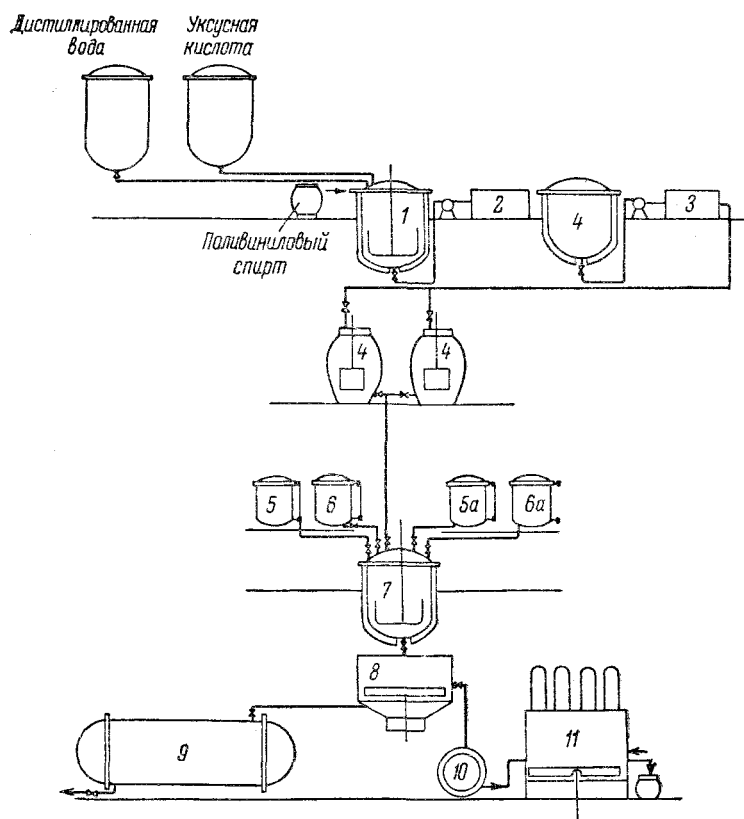


Рис. 78. Производство поливинилацетальных смол.

укусную кислоту. При работе с кислотой слабой концентрации фильтрат может быть выпущен в отброс или вновь использован, так что приходится заменять только ту кислоту, которая абсорбируется осажденным ацеталем. Рекомендуется поддерживать во время ацеталирования довольно низкую температуру и тщательно перемешивать реакционную смесь, в противном случае бутираль будет слишком быстро осаждаться и состав его не будет точно гомогенным. Оптимальная температура процесса от 10 до 21°. При более низкой температуре 10%-й раствор поливинилового спирта слишком вязок, а при меньшей концентрации процесс становится неэкономичным.

Модифицированный процесс ведется следующим образом: 100 ч. поливинилового спирта растворяют в смеси 90 ч. уксусной кислоты и 810 ч. воды. Раствор охлаждают до 10° в реакционном котле и добавляют 10 ч. серной кислоты и 82 ч. масляного альдегида при энергичном

перемешивании. Реакционная смесь становится все более вязкой, и через 4 мин. бутираль начинает осаждаться в форме тонкого порошка, который отфильтровывается, и фильтрат вновь используется. Бутираль отмывается от кислоты, стабилизируется и высушивается обычным способом.

Аналогичный процесс применяется для получения поливинилформалия. В этом случае процесс ацеталирования проводится при температуре 60° и в реакцию вводится 34 ч. формальдегида (100 ч. формалина).

Описанный выше процесс с применением уксусной кислоты в качестве растворителя может быть значительно упрощен, путем применения эмульсии поливинилацетата в качестве исходного продукта. 100 вес. ч. эмульсии поливинилацетата, содержащей 60% поливинилацетата, 5% поливинилового спирта в качестве эмульгатора и 35% воды, разбавляется 100 ч. серной кислоты (10%-й), и смесь подвергается гидролизу при 60°. Через 2 часа эмульсия просветляется. Отбирается проба и титруется н.-NaOH в присутствии метилоранжа для определения степени гидролиза. Через 24 часа гидролиз заканчивается с образованием раствора поливинилового спирта с содержанием 3% ацетильных групп. Раствор охлаждается и разбавляется 200 ч. дистиллированной воды для получения требуемой концентрации в 9% поливинилового спирта, 7.25% уксусной кислоты и 2.50% серной кислоты. После добавления 31 ч. масляного альдегида конденсация ведется вышеописанным способом.

Получение поливинилформалия в среде уксусной кислоты применяется и в производстве канадской фирмы Schawinigan Falls.\* Производство осуществляется следующим образом: поливинилацетат соответствующей вязкости растворяется в смеси уксусной кислоты, воды и формалина и накачивается в реакционный котел. В котел добавляется катализатор, и смесь обрабатывается при перемешивании при повышенной температуре до достижения необходимой степени ацеталирования. Затем серная кислота нейтрализуется уксуснокислым аммонием и продукт реакции осаждается путем добавления к реакционной смеси воды и энергичном перемешивании. Осадок выпадает в виде пористых зерен одинакового размера. После промывки и (для некоторых продуктов) обработки стабилизирующим раствором смола отфуговывается и сушится.

Изменением соотношения компонентов и условий реакции можно широко варьировать свойства поливинилформалия. Например, в зависимости от продолжительности ацеталирования можно получить широкий диапазон свойств (от водорастворимых до водостойких материалов). Плотность и структуру зерна можно контролировать условиями осаждения. При осаждении из более разбавленного раствора получается более тонкое и более пористое зерно. Как и в большинстве органических реакций, более продолжительное время реакции при пониженной температуре приводит к получению более светлых продуктов, что и используется на практике. Схема производства представлена на рис. 79.

**Получение ацеталей поливинилового спирта в водной среде.** Этот процесс может осуществляться по такой же схеме, как и описанный процесс с уксусной кислотой (рис. 78). Такой процесс ацеталирования поливинилового спирта в водной среде в присутствии соляной кислоты осуществлен на заводе в Хехсте.\*\* Водный раствор поливинилового спирта (8%) готовится в котле (I), очищается кизельгуром и фильтруется

\* Fitzhugh, Lavin, Morrison, J. Electrochem. Soc., 100, № 8, 351 (1952).

\*\* Mod. Plast., 28, № 3, 95 (1951).

через грубый (2) и тонкий (3) фильтры. В котел для ацеталирования (7) добавляется концентрированная  $\text{HCl}$ , в количестве необходимом для получения смеси, содержащей 1.1%  $\text{HCl}$ . Смесь охлаждается рассолом до  $4.5^\circ$  и перемешивается с ацетальдегидом, в количестве 130% от теоретического. В течение 1 часа температура поддерживается при  $4.5^\circ$ , затем в течение второго часа постепенно повышается до  $40^\circ$ , а в течение третьего часа доводится до  $60^\circ$  и поддерживается до окончания реакции.

Процесс очень чувствителен и требует точного соблюдения контроля над температурой, временем, концентрацией. В противном случае осаждается

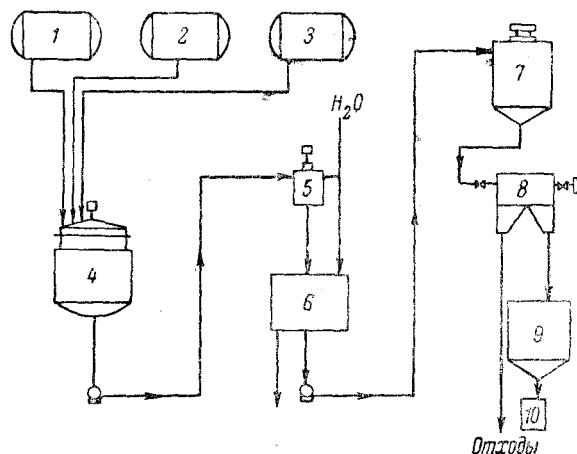


Рис. 79. Схема получения поливинилформальда.

1 — раствор поливинилацетата; 2 —  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 3 —  $\text{HOAc}$ ;  
4 — гидролиз и ацеталирование; 5 — бак для осаждения;  
6 — промывной бак; 7 — промежуточная емкость; 8 — центрифуга; 9 — сушилка; 10 — конечный продукт.

труднорастворимый и комковатый смолообразный продукт. Осажденный ацеталь отфильтровывается на фильтре (8), промывается несколько раз дистиллированной водой и высушивается в сушилке (11) при  $32-38^\circ$ . Готовый продукт содержит 65—75% поливинилацетата и растворим в метаноле, ацетоне, в смеси метанола с бензолом и в хлорированных углеводородах.

При получении по этой схеме поливинилбутираля, готовый продукт, полученный из водного раствора с добавленной  $\text{HCl}$ , содержит меньше 55% винильных групп и вследствие этого непригоден для многих областей применения.

Водно-гетерогенное ацеталирование поливинилового спирта, в согласии с приведенными выше данными, характеризующими этот процесс (С. Ушаков, Авт. свид. СССР 67262, 1957), складывается в основном из следующих операций\* (рис. 80). Эмалированный или изготовленный из кислотоупорной стали реактор, обложенный паровой рубашкой и соединенный с обратным холодильником, для циркуляции воды и затем при интенсивном перемешивании через грузочный люк — поливиниловый спирт. Растворение поливинилового

\* Э. И. Барг. Технология синтетических пластических масс. Госхимиздат, стр. 308 (1954).



спирта производится при энергичном перемешивании и подогреве до  $60^{\circ}$ . По растворении поливинилового спирта в реактор вводят альдегид и раствор кислоты для установления необходимого рН среды. Через некоторое время (в зависимости от рода введенного альдегида и условий реакции) ацеталь выпадает в виде тонкого порошка. После этого реакция

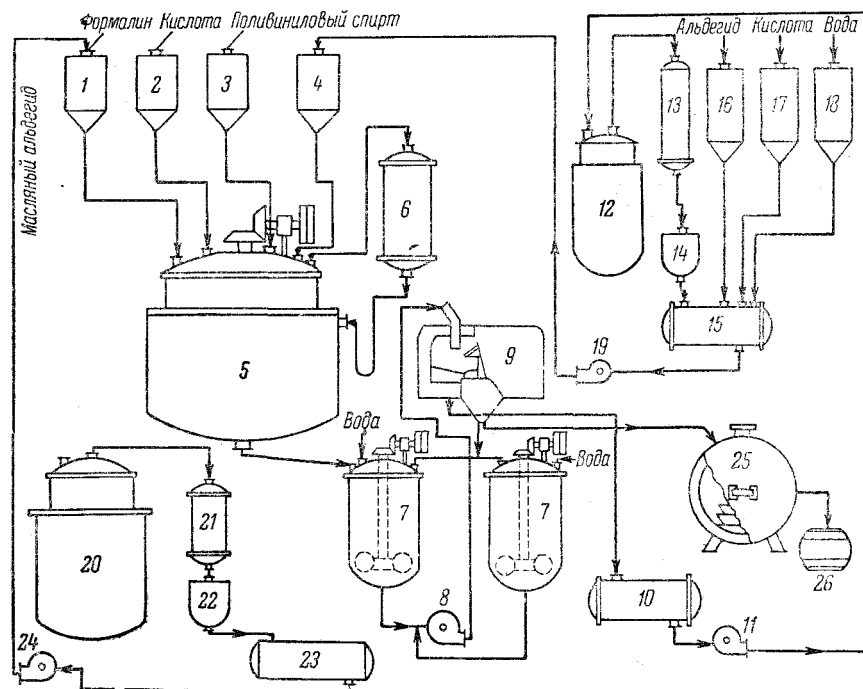


Рис. 80. Схема производства ацеталей по водно-гетерогенному методу.

1, 16 — мерник для альдегида (масляный альдегид, ацетальдегид или формалин); 2, 17 — мерник для кислоты; 3 — бункер для поливинилового спирта; 4 — мерник для оживленного маточного раствора; 5 — реактор для ацеталирования поливинилового спирта; 6 — обратный холодильник; 7 — лаверы для промывки ацеталей; 8 — насос для суспензии ацеталей; 9 — центрифуга; 10 — сборник маточного раствора; 11 — насос для маточного раствора; 12 — куб для перегонки маточного раствора; 13 — холодильник; 14 — приемник к кубу; 15 — сборник перегнанного маточного раствора; 16 — мерник для воды; 17 — насос для оживленного маточного раствора; 18 — куб для перегонки масляного альдегида; 19 — холодильник; 20 — приемник масляного альдегида; 21 — сборник для масляного альдегида; 22 — насос для масляного альдегида; 23 — вакуум-сушилка для ацеталей; 24 — тара для ацеталей.

продолжается в гетерогенной среде до достижения необходимой степени ацеталирования.

По завершении реакции выпавший ацеталь отфильтровывают и подвергают тщательной промывке до исчезновения следов кислотности в промывных водах. Вода для промывки подается в лаверы, оттуда вместе со взвешенными частичками ацеталей насосом подается на центрифугу. После водных промывок обычно проводится промывка ацеталей стабилизирующими агентами, а затем снова промывка холодной или теплой водой. Промытый и отжатый на центрифуге ацеталь помещается в полочную (или другого типа) вакуум-сушилку, где высушивается при температуре не выше  $60^{\circ}$ . Маточные растворы и промывные воды, содержащие кислоту и небольшое количество не вошедшего в реакцию альдегида, поступают на рекуперацию, подвергаются перегонке и «оживлению» путем

добавки кислоты и альдегида и направляются обратно в реактор. Промывные воды из центрифуги направляются в лаверы для первичной промывки ацетала.

### АНАЛИЗ ТЕХНИЧЕСКИХ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАЛЕЙ

Для технических поливинилацеталей определяются следующие показатели.

Содержание летучих веществ определяется высушиванием 1—2 г измельченного продукта, размещенного тонким слоем на взвешенном фильтре, при 60° до постоянного веса.

Зольность определяется так же, как и для поливинилового спирта.

Растворимость определяется в бензиловом спирте (5 г высушенного при 60° ацетала и 95 г бензинового спирта) при обработке в колбе с вращающейся мешалкой. Отмечают, наблюдается ли полное растворение и в случае наличия нерастворимого остатка определяют его вес путем фильтрования через взвешенный фильтр (предварительно промытый бензиловым спиртом и высушенный). Для промывки остатка на фильтре применяется циклический ацеталь гликоля.

Вязкость определяется в вискозиметре Боме при 56° в 2%-м растворе в бензиловом спирте или другими обычными методами (в вискозиметре Оствальда, Гепплера и др.).

Термостабильность — образец ацетала, высушенный при 60°, подвергается нагреванию в бане при 105° в течение 2 час. Измеряется потеря в весе образца за время нагревания. Затем испытывается вязкость образца в 2%-м растворе в бензиловом спирте при 56° и сравнивается с вязкостью непрогретого образца.

Химический состав устанавливается определением ацетатных, гидрокислых и ацетильных групп. Состав ацеталей выражается путем указания весового или молярного процента содержащегося винилового спирта, винилацетата и ацеталей.

Содержание винилацетата определяется следующим образом: 1 г поливинилацетала помещается в эрленмейеровскую колбу емкостью 250 мл и добавляется 40 г бензинового спирта и 25 мл 0.5 н. спиртового раствора КОН. Смесь кипятится на кипящей водяной бане под обратным холодильником в течение 2 час. Затем содержимое колбы охлаждается до комнатной температуры, после чего прибавляется 10 г метилового спирта, а затем постепенно при непрерывном перемешивании 75 г дистиллированной воды и 25 г насыщенного водного раствора NaCl. После добавления 3 капель фенолфталеина раствор титруется 0.5 н. раствором серной кислоты. По исчезновении розового окрашивания водного слоя добавляется избыток 0.5 мл серной кислоты и титруется обратно 0.5 н. раствором NaOH до появления розового окрашивания. Разница между объемом введенной кислоты и объемом щелочи дает объем 0.5 н. кислоты ( $n'$ ), израсходованной для нейтрализации избытка КОН. Холостой опыт проводится в эрленмейеровской колбе емкостью 250 мл, в которую помещают 40 г бензинового спирта и 25 мл 0.5 н. раствора КОН. Определяется объем 0.5 н. кислоты, необходимый для нейтрализации щелочи ( $n''$ ). Содержание винилацетата в образце \* будет  $(n'' - n') \times 4.3$ . Для труднорастворимых поливинилацеталей необходимо увеличивать количество бензинового спирта. Например, для поливинилформалей

\* Gibello, Rev. Gen. Caoutch., 18, 223 (1941).

высокой степени ацеталирования применяют смесь из 80 г бензилового спирта и 25 мл спиртового раствора КОН и после нагревания добавляют метилового спирта (или этанола 95°) 10 г, дистиллированной воды 125 г и воды, насыщенной солью, 75 г.

**Содержание винилового спирта.** Для определения в эрленмейеровскую колбу емкостью 250 мл помещают 1 г высушенного при 60° поливинилацетата и 15 г уксусного ангидрида. Смесь нагревается под обратным холодильником в течение 12 час. на масляной бане при температуре 160°. После охлаждения смеси к ней постепенно по капле прибавляют при перемешивании воду. Добавление воды прекращается, когда выпадающая масса полимера отлагается на стенках сосуда. Для того чтобы полимер распределялся на возможно большую поверхность, добавляют избыток воды и оставляют стоять 15 мин. Воду декантируют через фильтр, добавляют новую порцию воды и снова поступают таким же образом. Все промывные воды собираются вместе. Если некоторые частицы полимера увлекаются водой, их снова отфильтровывают через использованный фильтр. Объем промывных вод доводится до 200 мл, и колба помещается на водяную баню (100°). Через 10 мин. колбу вынимают. Такую промывку повторяют до тех пор, пока промывная вода после 10 мин. при 100° не покажет рН между 6.5 и 7.5.

Для промывок применяется дистиллированная вода, совершенно нейтральная. Когда промывка окончена, к промытому полимеру добавляют 40 г бензилового спирта и 25 г 0.5 н. спиртового раствора КОН. Далее операцию проводят, как при определении содержания ацетата. Точно так же проводят холостой опыт.

Если  $n'$  — объем 0.5 н. кислоты, соответствующий опыту с ацеталированным продуктом, и  $n''$  — холостому опыту, то  $(n'' - n') \times 4.3 = b$  суммарное количество винилацетата в ацетилированном продукте.

Если  $a$  — количество винилацетата в исходном продукте (поливинилацетале) до ацетилирования, то  $(b - a) \times \frac{22}{43}$  — количество поливинилового спирта (в %).

Содержание поливинилового спирта может быть также определено путем ацетилирования в смеси уксусного ангидрида и пиридина или методом фталирования. Содержание ацетальных групп обычно определяется по разности. Прямое определение ацетальных групп может быть также осуществлено двумя путями.\* Во-первых, разложением поливинилацетата минеральной кислотой, отгонкой выделившегося альдегида с паром и определением его содержания в отгоне с водным раствором соли гидроксидов амина; во-вторых, кипячением спиртового раствора ацетала под обратным холодильником со спиртовым раствором солянокислого гидроксилamina при постепенном добавлении воды. Первый метод может применяться для поливинилформала, этилаля и бутираля, второй — пригоден только для поливинилбутираля и для этого ацетала является предпочтительным. Процентное содержание поливинилового спирта, ацетала и ацетата обычно не составляет в сумме 100%. Разница порядка 2—4% относится к потере гидроксильных групп при образовании других связей.

Число двойных связей в поливинилацетале можно определить йодометрическим путем по модифицированному методу для полуглеводородов. Число двойных связей зависит главным образом от природы применяемого

\* Platz er. Mod. Plast., 28, 142 (1951).

\*\* Kemp, Peters, Ind. Eng. Chem. Anal. Edit., 15, 458 (1943).

катализатора (серная кислота обуславливает появление неопределенности, применение соляной кислоты и органических кислот, например бензосульфокислоты, обеспечивает незначительное образование двойных связей).

Температура размягчения ацеталей определяется обычно по методу Вика с вертикальной стальной иглой с 1 мм поперечного сечения при нагрузке 5 кг. Температура повышается с постоянной скоростью 50° в час. За точку размягчения принимается температура, при которой игла проникает в испытуемый образец на 1 мм.

### СИНТЕЗ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛФОРМИАТА \*

Применение поливинилформиата вместо поливинилацетата дает возможность провести процесс омыления и ацеталирования в водной среде и без введения посторонних катализаторов. Возможность осуществления такого процесса определяется легкой гидролизуемостью поливинилформиата и каталитическим действием отщепляющейся при этом муравьиной кислоты. Весь процесс получения ацеталей сводится, таким образом (С. Ушаков, И. Арбузова, Е. Ростовский, Авт. свид. СССР 63113), к наложению твердого измельченного поливинилформиата с водой и к добавлению в соответствующий момент к образующемуся при нагревании раствору поливинилового спирта альдегида (формальдегида, ацетальдегида, бензального альдегида и др.). Получаемый ацеталь выпадает в виде порошка. В зависимости от вязкости исходного поливинилформиата могут быть, естественно, получены и ацетали различной вязкости. Как показали опытные работы, при определенных условиях (точный контроль температуры, модуль 1 : 15 — 1 : 20, применение быстроходной мешалки) ацетали выпадают из реакционной среды в тонкодисперсном состоянии и могут быть легко отфильтрованы и промыты. Степень ацеталирования регулируется в основном количеством альдегида и продолжительностью реакции. Могут быть получены ацетали весьма высоких степеней замещения (от 20 до 90%).

Отсутствие минеральной кислоты, обычно вводимой в реакцию ацеталирования поливинилового спирта в качестве катализатора, обуславливает получение поливинилацеталей высокой чистоты и стабильности и облегчает их отмывку. Проведение реакции без органических растворителей, естественно, устраняет необходимость рекуперации (что необходимо при получении ацеталей поливинилового спирта из поливинилацетата). Процесс может быть осуществлен, например, следующим образом: 100 г измельченного поливинилформиата и 65 г (37%-го) формалина растворяют в 100 г воды и нагревают под обратным холодильником до кипения. В начале процесса наблюдается растворение поливинилформиата, выпадает осадок поливинилформалина. Осадок отфильтровывают, промывают на фильтре и высушивают. По другому примеру, 100 г измельченного поливинилформиата смешивают с 200 г воды и 55 г масляного альдегида и нагревают при температуре 75° до осаждения поливинилацетала.

Применение поливинилформиата может быть использовано и для непосредственного получения поливинилового спирта, который выделяется

\* С. Ушаков. Сб. трудов по синтетическим смолам и пластмассам. Госиздат, М., стр. 4 (1947).

из раствора путем выпаривания в вакууме (лучше при распылении раствора или осаждением при добавке спирта или ацетона (С. Ушаков, И. Арбузова, Е. Ростовский, Авт. свид. СССР 63114).

Использование винилформиата, в частности, дает возможность получить поливинилэтилаль без введения альдегида. Процесс этот основан

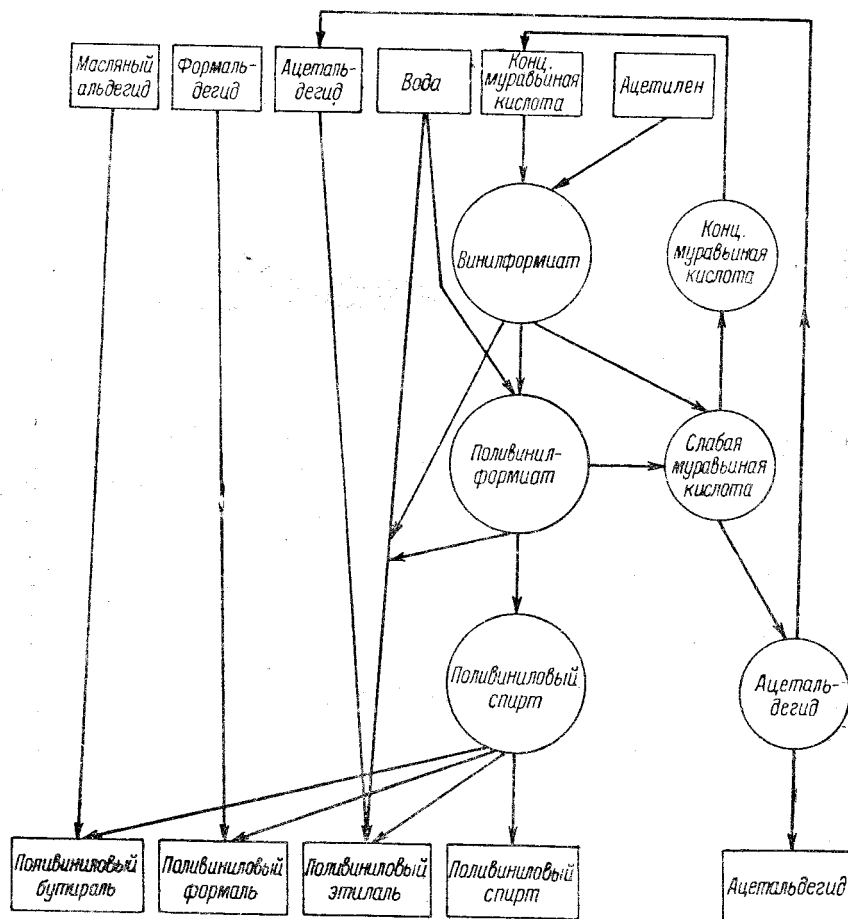


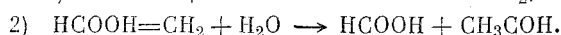
Рис. 81. Формиатная схема получения поливинилового спирта и его ацеталей.

на использовании гидролиза винилформиата, протекающего с выделением муравьиной кислоты (С. Ушаков, И. Арбузова, Е. Ростовский, Авт. свид. СССР 63477) и ацетальдегида. Для получения поливинилэтилала по этому методу может применяться не полностью полимеризованный поливинилформиат, содержащий определенное количество мономера. Регулируя процесс полимеризации чистого винилформиата по времени его нагревания, можно получить растворы поливинилформиата в винилформиате с необходимой концентрацией. Таким образом, чтобы количество ацетальдегида, получающегося при гидролизе мономера винилформиата, было достаточно для ацеталирования поливинилового спирта, освобождающегося при гидролизе поливинилформиата. Средний молекуляр-

ный вес полимеров при этом практически не зависит от процента заполимеризованного винилформиата и определяется в основном температурой процесса и количеством примененного инициатора.

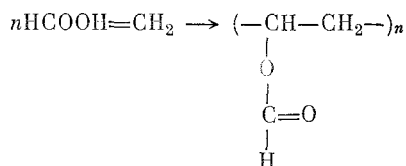
Весь процесс получения поливинилэтиляля по этому варианту сводится к нагреванию с водой раствора поливинилформиата в винилформиате. Получающийся поливинилэтиляль выпадает из раствора. Например, 100 г раствора поливинилформиата в винилформиате, содержащего 65 г полимера, смешивают с 200 г воды и нагревают под обратным холодильником в течение 5 час. При этом из раствора выпадает осадок поливинилэтиляля, который отфильтровывается, промывается водой и высушивается.

Винилформиат может быть использован и для повышения концентрации обычной технической муравьиной кислоты (С. Ушаков, Е. Ростовский, И. Арбузова, Авт. свид. СССР 61643). При добавлении к водной муравьиной кислоте винилформиата и нагревании смеси происходит гидролиз винилформиата за счет воды, находящейся в муравьиной кислоте, с выделением муравьиной кислоты и ацетальдегида. Образовавшийся ацетальдегид отгоняется, и в остатке получается муравьиная кислота. Гидролиз винилформиата резко отличается от аналогичных процессов, протекающих с другими виниловыми сложными эфирами. При гидролизе других сложных виниловых эфиров необходимо применять катализатор и избыток воды, однако в этих условиях идут побочные реакции и отщепляющаяся кислота получается в разведенном и загрязненном состоянии. Гидролиз винилформиата протекает в отсутствие катализатора и без избытка воды. Побочные реакции при этом обычно не имеют места. Таким образом, при гидролизе винилформиата водой, взятой без избытка, можно получить высококонцентрированную муравьиную кислоту (С. Ушаков, Е. Ростовский, И. Арбузова, Авт. свид. СССР 61275). Эта реакция может применяться как для получения концентрированной муравьиной кислоты из разведенной, так и для технического получения ацетальдегида из ацетилена. В последнем случае муравьиная кислота играет вспомогательную роль и полностью возвращается в процесс:

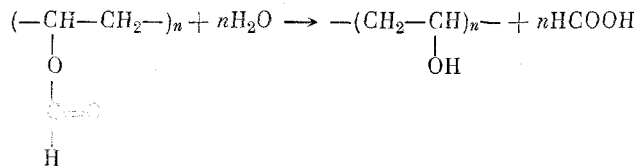


Из изложенного выше видно, что при применении винилформиата можно построить серию процессов, составляющих замкнутую производственную (рис. 81) схему, а именно:

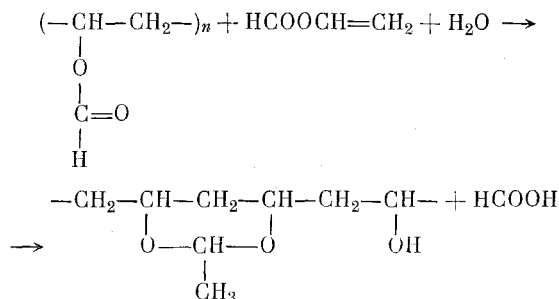
- 1) синтез винилформиата из ацетилена и муравьиной кислоты;
- 2) полимеризация винилформиата



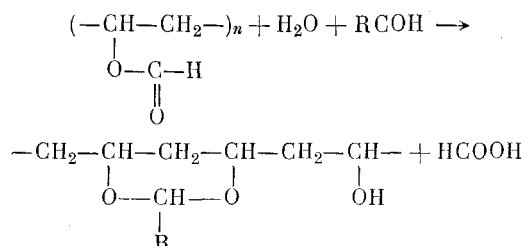
получение поливинилового спирта путем гидролиза поливинилата



4) получение поливинилэтилаля путем обработки водой смеси винилформиата и поливинилформиата



5) получение прочих ацеталей при омылении и обработке альдегидами поливинилформиата



6) укрепление отработанной муравьиной кислоты, получаемой при синтезе поливинилового спирта и его ацеталей, обработкой винилформиатом с одновременным получением ацетальдегида;

7) гидролиз винилформиата водой (без избытка) с целью получения концентрированной муравьиной кислоты и ацетальдегида.

## РЕАКЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ С ПОЛИВИНИЛОВЫМ СПИРТОМ

Поливинилацетали были получены Шостаковским и другими\* при реакции взаимодействия поливинилового спирта с некоторыми простыми виниловыми эфирами в присутствии кислого (концентрированная HCl или безводная H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) катализатора. Реакция осуществлялась с винилбутиловым и винилфениловым эфиром. Для осуществления реакции смесь 4.4 г (0.1 мол.) высокодисперсного поливинилового спирта (с содержанием 32.3% OH-групп), 0.05 мол. винилбутилового эфира и 30 мл CHCl<sub>3</sub>, перемешивают в течение 30 мин., затем добавляют 10 капель концентрированной HCl и нагревают при температуре 50° до образования прозрачного раствора, нейтрализуют аммиаком и осаждают образовавшийся поливинилацеталь при добавлении эфира.

Поливинилацеталь получается с выходом ~93% и содержит 3.47% гидроксильных и 44.1% ацетальных групп. Если реакция ведется при 20°, то при добавлении 3 капель концентрированной соляной кислоты процесс длится 48 час. и ацеталь получается с выходом 91%. При увели-

\* М. Шостаковский, В. Жебровский, М. Медеяновская, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 535 (1954).

чении вводимого в реакцию винилбутилового эфира до 0.1 мол. и проведении реакции с 20 каплями концентрированной HCl при 50° выход ацетала составляет 93%. Из реакционной смеси при этом был выделен также ди-н.-бутилацеталь. При замене соляной кислоты на фосфорную (5 капель) в таких же условиях, поливинилацеталь, содержащий 5.75% OH-групп, был получен с выходом 86%.

Ацеталирование поливинилового спирта с винилфениловым эфиром в среде хлороформа при температуре 50° в присутствии HCl заканчивается через 2 ч. 40 м. Поливинилацеталь получается с выходом 89%. В продуктах реакции находятся фенол и дифенилацеталь (при введении в реакцию 0.1 мол. винилфенилового эфира). Авторы полагают, что в рассматриваемом случае реакция протекает через промежуточное образование смешанных неполных ацеталей. При наличии в реакции избытка винилового эфира он реагирует с образующимися фенолом или бутанолом с образованием соответствующего ацетала.



СОПОЛИМЕРЫ ВИНИЛОВОГО СПИРТА И ЕГО  
ПРОИЗВОДНЫХТЕОРИЯ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
В ПРИМЕНЕНИИ К СЛОЖНЫМ ВИНИЛОВЫМ ЭФИРАМ

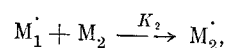
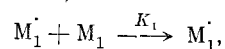
Сополимеры винилового спирта, так же как и его полимеры, не могут быть получены путем непосредственной сополимеризации соответствующих мономеров ввиду неизвестности винилового спирта в мономерном состоянии. Нормальным путем получения сополимеров винилового спирта является гидролиз сополимеров сложных виниловых эфиров с другими ненасыщенными мономерами, при котором остаются неизменными звенья второго компонента сополимера. Сополимеры сложных виниловых эфиров имеют и большое самостоятельное значение, являясь в ряде случаев техническими материалами, применяемыми для различных назначений. Сополимеризация сложных виниловых эфиров с другими ненасыщенными соединениями, как правило, осуществляется по радикаловому механизму в присутствии инициаторов. Как известно,\* процесс радикаловой сополимеризации характеризуется основным уравнением в дифференциальной форме, которое выведено независимо друг от друга Майо и Льюисом\*\* и Алфрейем и Голдфингером,\*\*\*

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{r_1 M_1 + M_2}{r_2 M_2 + M_1},$$

где  $M_1$  и  $M_2$  — молярные концентрации сополимеризующихся мономеров;  $r_1$  и  $r_2$  — относительная активность радикалов  $M_1$  и  $M_2$  соответствующих мономеров, выражаемая отношением констант скоростей реакции:

$$r_1 = \frac{K_1}{K_2} \quad \text{и} \quad r_2 = \frac{K_3}{K_4},$$

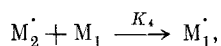
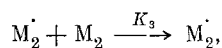
где  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  и  $K_4$  — константы скоростей реакции роста цепи макромолекулы при сополимеризации,



\* С. Ушаков, С. Миценгендлер, Г. Штрайхман, Успехи химии, 19, 265—291 (1950).

\*\* Mayo, Lewis, J. Am. Chem. Soc., 66, 1594 (1944).

\*\*\* Alfrey, Goldfinger, J. Chem. Phys., 12, 6, 205 (1944).



причем большинство мономеров склонно взаимодействовать не с однотипным, а с «чужим» радикалом, т. е.  $K_1 < K_2$  и  $K_3 < K_4$ .

Левая часть уравнения состава сополимеров в дифференциальной форме выражает состав начального сополимера в виде соотношения компонентов. В правую часть входят концентрации непрореагировавших мономеров и константы  $r_1$  и  $r_2$ . Таким образом, дифференциальное уравнение сополимеризации дает количественную зависимость между составом начального сополимера, составом исходной смеси и константами сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$ , которые хотя и не дают представления о кинетике процесса, но открывают возможность определения состава сополимера. Дифференциальное уравнение сополимеризации может быть применено для определения констант  $r_1$  и  $r_2$  лишь при небольшой глубине полимеризации (1—3%), когда изменение концентрации непрореагировавших мономеров  $M_1$  и  $M_2$  незначительно, т. е. когда  $M_1$  и  $M_2$  практически равны начальным концентрациям мономеров  $M_1^0$  и  $M_2^0$ .

В этом случае для решения дифференциального уравнения необходимо провести не менее 2 опытов с различным составом исходной смеси. Уравнение состава сополимера после интегрирования может быть представлено в следующем виде:

$$r_2 = \frac{\lg \frac{M_2^0}{M_2} - \frac{1}{p} \lg \frac{1-p}{1-p} \cdot \frac{\frac{M_1}{M_2}}{\frac{M_1^0}{M_2^0}}}{\lg \frac{M_1^0}{M_1} + \lg \frac{1-p}{1-p} \cdot \frac{\frac{M_1}{M_2}}{\frac{M_1^0}{M_2^0}}},$$

где  $p = \frac{1-r_1}{1-r_2}$ ;  $M_1^0$  и  $M_2^0$  — первоначальные молярные концентрации;  $M_1$  и  $M_2$  — наличные концентрации непрореагировавших мономеров для данной глубины процесса.

Интегральная форма уравнения дает возможность определения  $r_1$  и  $r_2$  и в том (обычном) случае, когда концентрации  $M_1$  и  $M_2$  будут изменяться с ходом процесса сополимеризации. Константы  $r_1$  и  $r_2$  определяются графически, исходя из молярной концентрации обоих мономеров в начале и в момент прекращения сополимеризации; соответствующие значения подставляются в интегральное уравнение. Положительные или отрицательные значения для  $p$  устанавливаются методом подбора, для того чтобы получить точки  $r_2$  в соответствующей области. Значения  $r_1$  вычисляются из выражения для  $p$ . Затем строится график в системе  $r_1$  (абсцисса) —  $r_2$  (ордината). При этом получается практически прямая линия. Для другой смеси тех же мономеров получается другая прямая линия. Пересечение этих прямых дает решение относительно  $r_1$  и  $r_2$ . Если произвести три опыта для каждой системы, то треугольник, образовавшийся при пересечении трех прямых, дает возможность получить представление о величине ошибки при определении величины  $r_1$  и  $r_2$ . Таким образом,  $r_1$  и  $r_2$

могут быть вычислены графическим путем.\* Однако графическое решение интегрального уравнения довольно сложно из-за трудоемкости работы по подбору значений. Абкин и Медведев разработали\*\* упрощенный расчет констант, пользуясь приближенными интегральными уравнениями:

$$\frac{M_1}{M_1^0} = \left( \frac{M_2}{M_2^0} \right)^K,$$

где

$$K = \frac{r_1 \frac{M_1^0}{M_2^0} + 1}{r_2 + \frac{M_1^0}{M_2^0}}.$$

Для определения  $r_1$  и  $r_2$  по этому уравнению, так же как и при использовании точного уравнения, необходимо провести ряд опытов по сополимеризации при различных соотношениях компонентов (значение  $K$  постоянно только при одном соотношении компонентов).  $K$  определяется подстановкой значений  $M_1^0$ ,  $M_2^0$ ,  $M_1$  и  $M_2$  в уравнение. Приближенное уравнение может быть использовано в ограниченном объеме или систем, где выполняется условие приближения  $M_1^0 (M_2^0 - M_1) \gg M_2$ , или в тех случаях, когда не требуется точного значения констант. Расчет констант  $r_1$  и  $r_2$ , являющихся основными параметрами процесса сополимеризации, целесообразно применять точное уравнение.

Константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  стабильны и не изменяются в присутствии различных добавок (воды, бензола, этилбензола, гидрохинона, кислорода и др.), при сополимеризации в различных растворителях и изменении количества инициатора.

При сополимеризации в эмульсии, в том случае, если диффузия обоих мономеров к мицеллам эмульгатора идет достаточно быстро для того чтобы поддерживалось равновесие, состав сополимера также близок к составу исходной смеси. Если один из мономеров более растворим в воде, то доля мономера, находящаяся в водном растворе, не участвует в реакции и при суспензионной сополимеризации, которую можно рассматривать как полимеризацию в микроблоке, необходимо введение поправки на растворимость. Одна высокая растворимость одного из мономеров в воде приводит, как и в эмульсионной полимеризации, к кажущемуся понижению его активности. Температура реакции является фактором, который может изменить скорость элементарных реакций, а следовательно и состав сополимеров. Таким образом, величина констант  $r_1$  и  $r_2$  характеризует процесс лишь для определенной температуры. Изменение констант  $r_1$  и  $r_2$  с изменением температуры указывает на изменение скоростей реакции и в первую очередь на изменение скоростей присоединения радикалов  $M_1^{\cdot}$  и  $M_2^{\cdot}$  к одновалентным мономерам.

Состав сополимера, полученного из систем, в которых отношение активностей мономеров мало отличается от единицы, будет нечувствительно к изменению температуры. Последнее обстоятельство имеет большое значение, так как дает возможность исходя из величин  $r_1$  и  $r_2$  оценить влияние температуры сополимеризации на состав сополимера. Чем больше раз-

\* Mayo, Lewis, J. Am. Chem. Soc., 66, 1594 (1944).

\*\* А. Абкин и С. Медведев, ЖФХ, 21, 1269 (1947).

ются значения  $r_1$  и  $r_2$ , тем в большей степени будет изменяться состав сополимера при изменении температуры сополимеризации. Знание констант скоростей сополимеризации дает возможность решать ряд вопросов, связанных с характеристикой процесса сополимеризации, и прежде всего вычислять состав сополимера, исходя из состава исходной смеси мономеров.

При помощи дифференциального уравнения, как указывалось, можно определить состав сополимера, образовавшегося в начальный момент сополимеризации. Таким образом, этот состав уже предопределен значением констант сополимеризации и соотношением компонентов в реакционной смеси. Для расчета состава сополимера, полученного за некоторый промежуток времени сополимеризации, необходимо уже пользоваться интегральным уравнением состава. В общем случае в каждый данный момент на протяжении сополимеризации состав исходной смеси меняется, обогащаясь одним из компонентов, в связи с чем и состав образующегося сополимера отличается от состава сополимера, полученного в начальный момент сополимеризации. Следовательно, механизм радикаловой сополимеризации обуславливает образование высокомолекулярного продукта, полидисперсного не только по длине отдельных макромолекул, но и неоднородного по химическому составу и по распределению мономерных единиц в макромолекуле. Наиболее резко изменяется «дифференциальный» состав молекулярных цепей сополимера, образовавшегося в данный момент, в отличие от менее изменяющегося «интегрального» состава всей массы сополимера, образовавшегося от начала сополимеризации до данного момента.

Если одна из констант равна 0, то это значит, что данный компонент неспособен полимеризоваться сам с собой, но может вступить в реакцию с другим компонентом (реакция гетерополимеризации) и дифференциальное уравнение состава (при  $r_2=0$ ) в этом случае примет вид

$$\frac{dM_1}{dM_2} = 1 + r_1 \frac{M_1}{M_2}.$$

Если же обе константы  $r_1$  и  $r_2$  равны 0, то оба компонента не полимеризуются отдельно, но способны образовать сополимер («истинная гетерополимеризация»). Если  $r_1=r_2=1$ , то дифференциальное уравнение принимает вид

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1}{M_2}$$

и, следовательно, состав сополимера при любом соотношении компонентов в исходной смеси будет одинаков с составом этой смеси (условие получения «азеотропического сополимера»).

В общем случае, когда  $r_1 \neq r_2 \neq 1$ , также возможно получение азеотропического сополимера при определенном составе исходной мономерной смеси. Условие, при котором мономерная пара дает азеотроп, выражается уравнением

$$\frac{M_2}{M_1} = \frac{r_1 - 1}{r_2 - 1}.$$

Это уравнение имеет физический смысл только тогда, когда  $r_1$  и  $r_2$  одновременно или меньше или больше единицы. Таким образом, азеотропические сополимеры возможны не для всех систем мономеров и являются частными случаями для одного строго определенного состава реакционной

смеси. Редким исключением является пара, для которой  $r_1=r_2=1$ , образующая азеотропный сополимер при любом составе исходной смеси. Чем ближе состав исходной смеси мономеров к азеотропическому, тем равномернее расход компонентов в процессе сополимеризации и тем однороднее состав (дифференциальный и интегральный) сополимера (рис. 82).

Знание констант  $r_1$  и  $r_2$  позволяет также установить относительную активность различных ненасыщенных мономеров по отношению к общему радикалу. Так, изучение сополимеризации серии мономеров с одним общим мономером, например с винилацетатом, дает серию величин  $\frac{1}{r}$ , причем

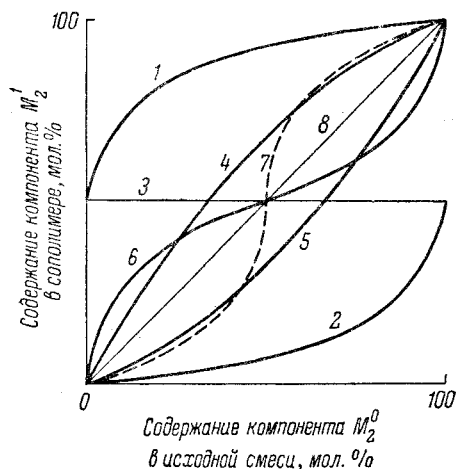


Рис. 82. Кривые сополимеризации для различных случаев.

1 —  $r_1=0$ ,  $r_2 \neq 0$ ; 2 —  $r_1 \neq 0$ ,  $r_2=0$ ; 3 —  $r_1=0$ ,  $r_2=0$ ; 4 —  $r_1 < 1$ ,  $r_2 > 1$ ; 5 —  $r_1 > 1$ ,  $r_2 < 1$ ; 6 —  $r_1 < 1$ ,  $r_2 < 1$ ; 7 —  $r_1 > 1$ ,  $r_2 > 1$ ; 8 —  $r_1=1$ ,  $r_2=1$ .

принимается, что константа скорости радикала (в данном случае) винилацетата с винилацетатом равна единице. Полученная таким образом серия показателей представляет собой относительную активность ряда мономеров в отношении общего радикала винилацетата. Уравнение сополимеризации распространяется и на  $n$ -компонентные системы. В этом случае получаются системы уравнений, связывающих состав сополимера с составом исходной смеси и с  $n(n-1)$  константами сополимеризации для каждой возможной двухкомпонентной пары.\*

Определение состава сополимера не дает еще полной его характеристики, так как при одном и том же суммарном составе сополимер может иметь различную структуру в отношении распределения отдельных компонентов в молекулярной цепи, что обуславливает и различие его свойств.

Знание констант  $r_1$  и  $r_2$  дает возможность заранее определить не только состав, но и структуру сополимера. Произведение констант сополимеризации является мерой склонности данной мономерной пары к чередованию. Чем меньше произведение  $r_1 r_2$ , тем значительнее эффект чередования. Крайними случаями являются  $r_1 r_2=0$  (правильное чередование) и  $r_1 r_2=1$  (отсутствие чередования — случай «идеальной сополимеризации»). В подавляющем большинстве случаев сополимеризации эффект чередования довольно значителен, а  $1 > r_1 r_2 > 0$ .

Эффект чередования связан с полярностью мономера и взаимодействующего радикала. Заместители этилена, отдавая или оттягивая на себя в большей или меньшей степени электроны  $C=C$  связи, могут играть роль донора или акцептора электронов. В зависимости от свойств заместителей двойная связь мономера может быть более «положительна» или более «отрицательна». Чем больше различие в полярностях или свойствах донора—акцептора электронов между двумя мономерами, тем выше склонность

\* Walling, Briggs, J. Am. Chem. Soc., 67, 1774 (1945).

этих мономеров к чередованию.\* Вероятность содержания каждого типа звена в макромолекуле определяется следующими уравнениями:\*\*

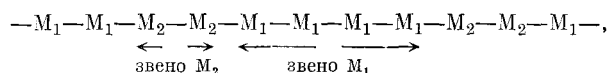
$$f_{M_1-M_1} = \frac{r_1 \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^2}{r_1 \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^2 + 2 \left(\frac{M_1}{M_2}\right) + r_2},$$

$$f_{M_1-M_2} = f_{M_2-M_1} = \frac{\frac{M_1}{M_2}}{r_1 \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^2 + 2 \left(\frac{M_1}{M_2}\right) + r_2},$$

$$f_{M_2-M_2} = \frac{r_2}{r_1 \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^2 + 2 \left(\frac{M_1}{M_2}\right) + r_2},$$

$f_{M_1-M_2}$ ,  $f_{M_1-M_1}$  и  $f_{M_2-M_2}$  — вероятности соответствующих сочетаний мономеров  $M_1$  и  $M_2$  в макромолекуле.

Если схематически представить макромолекулу в виде



средняя длина звена  $L$  определится отношением общего содержания мономера  $M$  в макромолекуле к количеству соответствующих звеньев. Общее количество мономера  $M_1$  характеризуется величиной  $-M_1 + f_{M_1-M_2}$ , а количество звеньев с мономером  $M_1$  характеризуется величиной  $f_{M_1-M_1}$ , поэтому

$$L_{M_1} = \frac{f_{M_1-M_1} + f_{M_1-M_2}}{f_{M_1-M_2}}, \quad L_{M_2} = \frac{f_{M_2-M_2} + f_{M_2-M_1}}{f_{M_2-M_1}}.$$

При сополимеризации в гетерогенной среде (когда получаемые сополимеры не растворимы в реакционной среде и выпадают из раствора во время реакции) результаты часто непостоянны и невоспроизводимы. Например, при сополимеризации винилацетата с хлористым винилом различные исследователи получали для констант  $r_1$  и  $r_2$  различные величины. Так, Майо с сотрудниками\*\*\* определил следующие величины при 60°:  $r_1 = 1.68 \pm 0.08$ ;  $r_2 = 0.23 \pm 0.02$ ; Алфрей с сотрудниками\*\*\*\* нашел, что (при 68°)  $r_1 = 2.1$ ,  $r_2 = 0.3$ . В работах Марвела с сотрудниками\*\*\*\*\* константы для этой системы определены в пределах:  $r_1 = 1.0-2.8$  и  $r_2 = 0.2-1.3$ . Таким образом, приведенные данные по сополимеризации винилацетата и хлористого винила указывают на влияние осаждения сополимера из раствора, т. е. на значение гетерогенности процесса.

**Кинетика сополимеризации.** До последнего времени исследованию кинетики сополимеризации уделялось сравнительно мало внимания, что

\* Lewis, Mayo, Walling, J. Am. Chem. Soc., 70, 1529 (1948).

\*\* Wall, J. Am. Chem. Soc., 66, 2050 (1944); А. А. Бкин, С. Медведев, Труды Третьей конференции по высокомолекулярным соединениям, Изд. АН СССР, М.—Л., стр. 23 (1948).

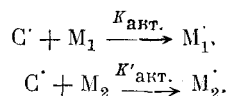
\*\*\* Mayo, Walling и др., J. Am. Chem. Soc., 70, 1523 (1948).

\*\*\*\* Argon, Alfrey и др., J. Polymer Sci., 3, 157 (1948).

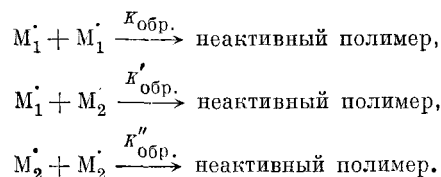
\*\*\*\*\* Marvel и др., J. Am. Chem. Soc., 64, 2356 (1942).

объясняется сложностью проблемы, так как, кроме четырех реакций роста цепи (с константами  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  и  $K_4$ , учитываемыми приведенными уравнениями состава сополимера), общая скорость полимеризации включает также три скорости обрыва и две скорости иницирования цепи:

Возникновение радикалов



Обрыв цепи



Кинетические уравнения, описанные в литературе,\* имеют весьма ограниченное применение вследствие содержания в них большого числа неизвестных констант. Наиболее простое и точное уравнение общей скорости сополимеризации было предложено Абкиным.\*\* Уравнение выведено исходя из условий стационарности при допущении, что скорости роста не зависят от длины растущей цепи, а обуславливаются только природой реагирующих мономеров. Скорость совместной полимеризации выражается следующим уравнением:

$$\frac{-d([A] + [B])}{dt} = \frac{(v_a + v_b)^{1/2}}{K_g^{1/2}} K_{A \cdot A} K_{B \cdot B} \left[ \frac{\alpha [A]^2 + 2 [A] [B] + \beta [B]^2}{K_{A \cdot A} \beta [B] + K_{B \cdot B} \alpha [A]} \right],$$

где  $K_{A \cdot A}$  и  $K_{B \cdot B}$  — константы скоростей элементарных актов роста цепи,  $v_a$  и  $v_b$  — скорости иницирования за счет мономеров  $A$  и  $B$  при их раздельной полимеризации;  $K_g$  — константа скорости обрыва;  $A$  и  $B$  — концентрации мономеров;  $\alpha$  и  $\beta$  — константы сополимеризации (соответствующие  $r_1$  и  $r_2$  по принятому в книге обозначению).

Для случая проведения полимеризации в растворителе, если образование начальных активных центров происходит в результате взаимодействия молекулы перекисного инициатора с молекулой мономера и молекулой растворителя, скорость иницирования пропорциональна концентрации мономера в первой степени. При проведении полимеризации в массе, если образование активных центров происходит в результате взаимодействия молекулы перекисного инициатора с двумя молекулами мономера, скорость иницирования пропорциональна концентрации мономера в квадрате. Абкиным было также предложено уравнение, устанавливающее связь между скоростями совместной и раздельной полимеризации мономеров. Если принять концентрации мономеров при совместной и раздельной полимеризации постоянными, то после соответствующих преобразо-

\* Simha, Branson, J. Chem. Phys., 12, 253 (1944); Melville, Noble, Watson, J. Polymer Sci., 2, 229 (1947); Melville, Valentine, Proc. Roy. Soc. (London), A200, 337 (1950); Walling, J. Am. Chem. Soc., 71, 1930 (1949).

\*\* А. Абкин, ДАН СССР, 75, 403 (1950); А. Абкин, Докт. дисс., Физ.-хим. инст. им. Карпова, М. (1951); А. Абкин, С. Каменская, С. Медведев, ДАН СССР, 88, 269 (1953).

ваний уравнение скорости совместной полимеризации может быть приведено к следующему виду:

$$\omega = \lambda([A] + [B])^{1/2} \frac{\omega_a \omega_b}{[C_0]^{3/2}} \left[ \frac{\alpha [A]^2 + 2[A][B] + \beta [B]^2}{\omega_a \beta [B] + \lambda^{1/2} \omega_b \alpha [A]} \right],$$

где  $A$  и  $B$  — концентрация мономеров,  $\omega$ ,  $\omega_a$  и  $\omega_b$  — скорость совместной и соответственно раздельной полимеризации;  $\lambda$  — отношение удельных скоростей иницирования мономеров  $A$  и  $B$ ;  $\alpha$  и  $\beta$  — константы сополимеризации (соответствующие  $r_1$  и  $r_2$ ).

На основании приведенного уравнения Абкина можно предсказать кинетическое поведение мономеров при совместной полимеризации во всем интервале соотношений по начальным скоростям раздельной полимеризации, которые в большинстве случаев могут быть определены экспериментально. Уравнение (после преобразования в уравнении прямой) может быть использовано для расчета констант  $r_1$  и  $r_2$  из кинетических данных.

Медведев, Абкин и Гиндин,\* изучая совместную полимеризацию бутадиена и цианидов, обнаружили явление «предела полимеризации». Это явление заключается в том, что процесс полимеризации прекращается, несмотря на наличие в системе одного из мономеров, после того как второй компонент полностью израсходован (независимо от того, израсходован легко или труднополимеризующийся компонент). Следствием наличия предела полимеризации является то, что в зависимости от состава исходной смеси, полимеризация может быть доведена только до определенного процента превращения. Предел полимеризации наблюдается для ряда случаев сополимеризации винилацетата и других сложных виниловых эфиров.

В литературе описан также ряд систем, в которых скорость совместной полимеризации мономеров всегда ниже скоростей их раздельной полимеризации. Наглядным примером такой системы является система стирол—винилацетат.\*\* При добавлении небольшого количества наиболее активного мономера (стирол) к неактивному (винилацетат) при введении небольшого количества инициатора (перекись бензоила), даже при очень длительном времени полимеризации, последняя доводится лишь до незначительной глубины. В этом случае кривая, описывающая зависимость скорости сополимеризации от состава исходной смеси, проходит через минимум (рис. 83). Таким образом, присутствие в сфере реакции небольшого количества стирола ингибирует полимеризацию винилацетата, хотя винилацетат не ингибирует полимеризацию стирола. Ингибирующий эффект в системе стирол—винилацетат изучался Абкиным. В этой системе процесс совместной полимеризации протекает в определенной зоне соотношений мономеров с ничтожно малыми скоростями (хотя раздельно эти мономеры полимеризуются достаточно быстро). Скорость совместной полимеризации достигает минимального значения при  $\sim 0.01$  мол. % стирола.

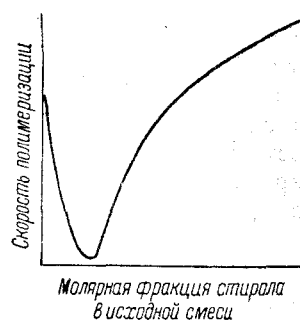


Рис. 83. Кривая сополимеризации в зависимости от состава смеси.

\* С. Медведев, А. Абкин, Л. Гиндин, Труды Третьей конференции по высокомолекулярным соединениям, Изд. АН СССР, М.—Л., стр. 23 (1948).

\*\* Mayo, Walling и др., J. Am. Chem. Soc., 70, 1523 (1948).



Такое поведение указанных пар при сополимеризации Абкин объясняет на основе кинетического метода исследования, исходя из различной реакционной способности мономеров и соответствующих им радикалов. Мономер стирола (вследствие эффекта сопряжения) значительно реакционнее мономера винилацетата, и наоборот, винилацетатный полимерный радикал значительно реакционноспособнее бензильного полимерного радикала. Такое различие в реакционной способности обуславливает значительную экзотермичность реакции между молекулой стирола и винилацетатным полимерным радикалом. При значительной скорости, с которой протекает эта реакция, уже в зоне малого количества стирола возникают малоактивные бензильные радикалы.

Скорость взаимодействия мономера винилацетата с этими радикалами весьма мала, вероятность же взаимодействия с этими радикалами активных мономеров стирола мала вследствие малой концентрации их в реакционной смеси. Вследствие этого в определенной зоне концентрации сополимеризация стирола и винилацетата протекает с весьма малой скоростью. По мере возрастания концентрации стирола скорость сополимеризации возрастает, достигая скорости раздельной полимеризации стирола, и сополимер (вследствие значительной реакционной способности мономера стирола) сильно обогащается этим компонентом реакции. Так же ингибируют полимеризацию винилацетата акрилонитрил, метакрилонитрил, акриламид, метакриламид, этилметакрилат, винилкарбазол, пентен и другие ненасыщенные мономеры.

Для ингибирования полимеризации винилацетата пентеном Абкин и Медведев \* предлагают совсем другой механизм, чем для ингибирования стиролом. Эти авторы наблюдали, что при добавлении в реакцию малого количества пентена-1 или пентена-2 наблюдается сильное снижение скорости полимеризации винилацетата. Ингибирующее действие пентена объясняется тем, что в результате реакции между высокоактивными винилацетатными радикалами и мономерным пентеном в системе возникает малоактивный аллильный радикал, с которым малоактивные молекулы пентена или винилацетата реагируют с весьма малыми скоростями (или вообще не реагируют). Влияние строения мономера на его реакционную способность в реакции сополимеризации в отношении к одним и тем же радикалам в значительной степени определяется пространственными факторами, влиянием сопряжения и полярностью. Пространственные затруднения в основном имеют место в тех случаях, когда заместители расположены у обоих углеродных атомов при двойной связи  $C=C$ . Особенно сильно пространственные затруднения проявляются у заместителей, имеющих большой объем. Мономеры с такими заместителями часто не полимеризуются и не сополимеризуются из-за стереохимических затруднений.

При сравнении скоростей сополимеризации цис- и транс-изомеров оказывается, что цис-изомеры отличаются меньшей активностью, что объясняется нарушением компланарности \*\* (табл. 149).

Влияние стерических факторов на скорость полимеризации показано также для пары: винилацетат-D и DL-этил-2-метил-2-этил-2-бутен, при  $60^\circ$  в присутствии перекиси бензоила. \*\*\* Константы сополимеризации для этих систем составляли:  $r_1=2.2\pm 0.4$  и  $r_2=0.1\pm 0.1$  (для D мономера) и  $r_1=3.2\pm 0.5$  и  $r_2=0.3\pm 0.2$ . Таким образом, D мономер по отношению

\* А. Абкин, С. Медведев, ДАН СССР, 88, 259 (1953).

\*\* Lewis, Mayo, J. Am. Chem. Soc., 70, 1533 (1948).

\*\*\* Takebayashi, Ito, Bull. Chem. Soc. Japan., 29, 287 (1956).

Таблица 149

Сравнение скоростей сополимеризации цис- и транс-изомеров

| Мономер<br>$M_1$ | $r_1$             | Мономер<br>$M_2$         | $r_2$             | Более актив-<br>ный моно-<br>мер | Наличие<br>стериче-<br>ского<br>эффекта<br>для цис-<br>изомера |
|------------------|-------------------|--------------------------|-------------------|----------------------------------|--|
| Винил-<br>ацетат | $0.011 \pm 0.001$ | Диэтилфумарат.           | $0.444 \pm 0.003$ | Транс<br>(15 раз)                | +  |
|                  | $0.17 \pm 0.01$   | Диэтилмалеат.            | $0.043 \pm 0.005$ |                                  |  |
|                  | $0.99 \pm 0.02$   | Транс-дихлор-<br>этилен. | $0.086 \pm 0.01$  | Транс<br>(6.5 раз)               | —  |
|                  | $6.3 \pm 0.2$     | Цис-дихлор-<br>этилен.   | $0.018 \pm 0.003$ |                                  |  |

к винилацетатному радикалу в 1.5 раза реакционноспособнее, чем DL мономер.

Степень сопряжения двойной связи с ненасыщенными группами в заместителях является вторым важным фактором, влияющим на активность винильных мономеров. Винилацетат и другие сложные виниловые эфиры принадлежат к группе неактивных мономеров с несопряженными двойными связями (так же как и аллилхлорид, аллилацетат, винилэтиловый эфир и др.). В группу активных мономеров входят такие, которые имеют сопряжение связи (бутадиен, стирол, акрилаты и др.). Сопряжение влияет не только на активность мономеров, но и на стабильность получаемых из них радикалов. На основании расчета энергии активации и определения экзотермичности реакции Багдасарьян \* показал наличие обратной зависимости между энергией активации роста цепи и реакционной способностью радикала и пришел к выводу, что наиболее активные мономеры образуют наименее активные радикалы и, наоборот, наименее активные мономеры образуют наиболее активные радикалы. Абкин, изучая связь между реакционной способностью мономеров и радикалов на основании исследования кинетики сополимеризации различных мономеров, пришел к выводу, что сопряжение связей в мономерной молекуле уменьшает энергию активации и увеличивает тепловой эффект реакции. Сопряжение связей в радикале действует в обратном направлении (т. е. реакционная способность мономеров тем больше, а радикалов тем меньше, чем больше в них эффект сопряжения). По реакционной способности некоторые мономеры и их радикалы располагаются в следующем ряду:

| Мономеры             | Радикалы             |
|----------------------|----------------------|
| α-Метилстирол        |                      |
| Бутадиен             |                      |
| Изопрен              |                      |
| Стирол               |                      |
| Метилметакрилат      |                      |
| Винилиданид          |                      |
| Хлористый винилиден  |                      |
| Хлористый винил      |                      |
| α-Хлорпропилен       |                      |
| Винилацетат          |                      |
| Пентен-1             |                      |
| ↑<br>Мономеры (рост) | ↓<br>Радикалы (рост) |

\* Х. Багдасарьян, Доклады к VI конференции по высокомолекулярным соединениям, Изд. АН СССР, М., стр. 339 (1949).

Таким образом, винилацетат принадлежит к наименее активным мономерам, а его радикал — к наиболее реакционноспособным.

Измеренные абсолютные скорости роста и обрыва цепи для нескольких пар мономеров \* с очевидностью указывают на высокую активность нестабилизированного радикала винилацетата по сравнению с содержащими

Таблица 150  
Константы скорости роста цепи при 60°

| Мономер             | Радикал |                       |                    |                   |
|---------------------|---------|-----------------------|--------------------|-------------------|
|                     | стирола | метилмета-<br>крилата | метил-<br>акрилата | винилаце-<br>тата |
| Стирол . . . . .    | 176     | 738                   | 11600              | 370000            |
| Метилметакрилат     | 339     | 367                   | —                  | 250000            |
| Метилакрилат . . .  | 235     | —                     | 2090               | 37000             |
| Винилацетат . . . . | 3.2     | 18.3                  | 232                | 3700              |

сопряженные двойные связи радикалами стирола, метилметакрилата и метилакрилата, а также на очень малую активность мономера винилацетата по сравнению с активностью трех других мономеров (табл. 150). Таким образом, в разобранный выше случае сополимеризации стирола с винилацетатом мономер стирола является активным, а радикал стирола устойчивым и неактивным; мономер винилацетата неактивным, а его радикал нестабильным и активным. При раздельной полимеризации эти два эффекта стремятся компенсировать друг друга, и рост цепи стирола вполне сравним с ростом цепи винилацетата. При сополимеризации же этих мономеров при взаимодействии с одним и тем же свободным радикалом винилацетат и стирол конкурируют друг с другом и мономер стирола оказывается в 30—50 раз активнее мономера винилацетата.

Однако поведение мономеров при сополимеризации не всегда определяется только их активностью, значительную роль играет также различие их полярности. Различие в полярности, по-видимому, является одной из причин склонности мономеров к чередованию (характеризуемой величиной произведения констант сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$ ). Наиболее легко сополимеризуются те пары мономеров, у которых более богатая электронами (отрицательная) двойная связь находится в одном мономере, а более бедная электронами (положительная) двойная связь — в другом. «Положительность» или «отрицательность» двойной связи определяется природой заместителей у этиленовой связи, которые, отдавая или оттягивая на себя электроны двойной связи, могут играть роль донора или акцептора электронов. Сложные виниловые эфиры в этом отношении являются умеренно отрицательными (наряду с бутадиеном, изопреном, простыми виниловыми эфирами). Сильно отрицательны  $\alpha$ -метилстирол,  $n$ -метоксисти́рол, стирол. Сильно положительны акрилонитрил, фумаронитрил, цианакриловые эфиры, цианистый винилиден. Среднеположительны акриловые эфиры. Слабоположительны хлористый винил и хлористый винилиден. Некоторые заместители слабо влияют на распределение электронов, вследствие чего двойная связь сохраняет нейтральность (этилен, фтористый винилиден, фенилакрилат,  $n$ -дихлорстирол и др.).

\* Matheson, Auer и др., J. Am. Chem. Soc., 71, 497, 2610 (1949).

На основании учета активности мономеров и их радикалов, пространственных факторов, влияния сопряжения и полярности можно в известной степени предсказать характер поведения мономеров при их сополимеризации, однако ввиду сложности процесса сополимеризации точные зависимости могут быть установлены только экспериментальным путем.

### $Q-e$ — ТЕОРИЯ АЛФРЕЙ—ПРАЙСА\*

В 1947 г. Алфрей и Прайс предложили новую, так называемую  $Q-e$  теорию сополимеризации, позволяющую заменить константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  (определяемые опытным путем), величинами, зависящими только от строения каждого из сополимеризующихся мономеров. В качестве таких величин были приняты удельная активность мономера, обозначаемая символом  $Q$ , и полярность продукта присоединения радикала, обозначаемая символом  $e$ . Величина  $Q$  связана со степенью сопряженности двойной связи мономера с другими группами. Величина  $e$  связана с электронодонорным или электроноакцепторным характером заместителя или заместителей у двойной связи.

В реакции присоединения мономера  $M_2$  к радикалу  $M_1$  константа скорости может быть представлена как

$$K_{12} = P_1 Q_2 e^{-e_1 e_2},$$

где  $P_1$  — активность свободного радикала 1 ( $M_1$ );  $e_1$  — величина, пропорциональная заряду на концевой группе радикала;  $Q_2$  — активность мономера  $M_2$ ;  $e_2$  — величина, пропорциональная заряду двойной связи мономера ( $M_2$ ).

Тогда относительная скорость взаимодействия радикала  $M_1$  и двух конкурирующих мономеров  $M_1$  и  $M_2$  может быть записана так:

$$r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}} = \frac{P_1 Q_1 e^{-e_1 e_2}}{P_1 Q_2 e^{-e_1 e_2}} = \frac{Q_1}{Q_2} e^{-e_1(e_1 - e_2)},$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} e^{-e_2(e_2 - e_1)},$$

где  $K_{11}$  — константа скорости воздействия растущей цепи, оканчивающейся радикалом  $M_1$ , на  $M_1$ , и  $K_{12}$  — то же, оканчивающейся радикалом  $M_1$ , на  $M_2$ .

Первоначально Алфрей и Прайс исходили из рассмотрения четырех мономеров — стирола, акрилонитрила, винилиденхлорида и метилметакрилата. Численные значения  $Q$  и  $e$  каждого мономера выбирались так, чтобы согласовать экспериментально найденные относительные активности. Стирол был выбран в качестве стандартного мономера, и  $Q$  было принято равным единице. Произвольная нулевая точка полярности  $e$  выбиралась так, чтобы среднее из четырех значений  $e$  равнялось нулю.

Прайс,\*\* используя в качестве эталона стирол (с параметрами  $Q=1$ ,  $e=-1$ ), рассчитал  $Q$  и  $e$  для 31 мономера, расположив их в таблицу (табл. 151) и изобразив графически (по их активности и полярности) в системе координат  $Q-e$  (рис. 84). В этой системе значения  $Q$  для нескольких типичных мономеров нанесены на логарифмической шкале по оси

\* Alfrey, Price, J. Polymer Sci., 2, 101 (1947).

\*\* Price, J. Polymer Sci., 3, 772 (1948).

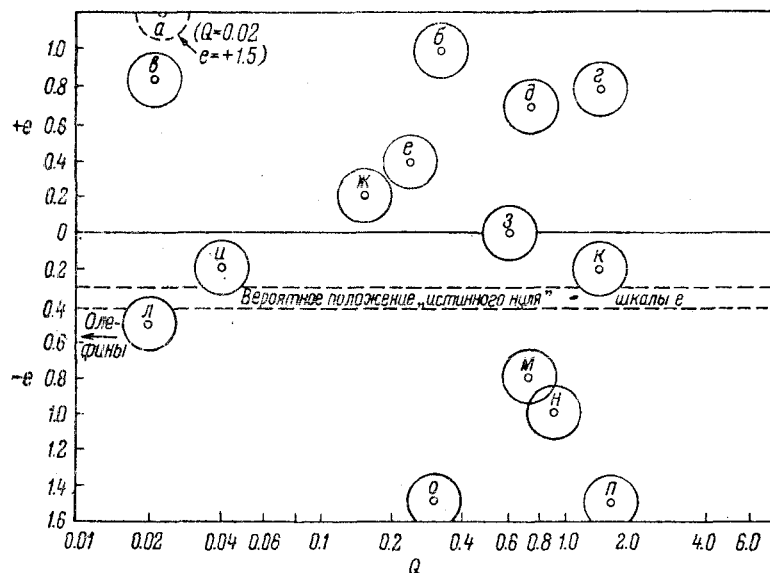
абсцисс, а значение  $e$  — на оси ординат. Активность отдельного мономера при сополимеризации определяется положением мономера на схеме.

Таблица 151

## Факторы активности винилацетата (по Прайсу)

| Мономер $M_1$ | $e$   | $Q$   | Мономер $M_2$       |
|---------------|-------|-------|---------------------|
| Винилацетат   | -0.1  | 0.022 | Винилиденхлорид     |
|               | -0.3  | 0.028 | Метилакрилат        |
|               | -0.3  | 0.047 | Аллилхлорид         |
|               | -0.5  | 0.010 | Винилхлорид         |
|               | -0.82 | 0.022 | Винилтрифторацетат* |

Несмотря на заманчивость применения схемы  $Q-e$  для предсказания поведения неисследованных мономерных пар при сополимеризации, следует учитывать, что схема имеет ряд недостатков и в современной

Рис. 84. Схема  $Q-e$  по Прайсу.

$a$  — хлортрифторэтилен;  $б$  — акрилонитрил;  $в$  — аллилхлорид;  $г$  —  $\alpha$ -хлоракрилат;  $д$  — метакрилонитрил;  $е$  — метилакрилат;  $ж$  — винилиденхлорид;  $з$  — метилметакрилат;  $и$  — винилхлорид;  $к$  — хлоропрен;  $л$  — винилацетат;  $м$  — бутадиев;  $н$  — стирол;  $о$  — изобутилен;  $п$  —  $n$ -метоксистирил. Сплошная горизонтальная линия указывает место принятой в настоящее время нулевой точки для шкалы полярностей  $e$ ; полоса между двумя пунктирными линиями определяет положение более рациональной нулевой точки для шкалы  $e$ .

форме действительна только для простых виниловых и винилиденовых соединений, содержащих свободную метиленовую группу и лишенных больших замещающих групп. Однако для всех неактивных мономеров, к которым принадлежит винилацетат (а также хлористый винил, хлористый аллил и др.), получаются весьма неточные значения.  $Q-e$  схему

\* Haas, Emerson, Schuler, J. Polymer Sci., 22, 291 (1956).

следует рассматривать как приближенную, дающую возможность с ее помощью кодифицировать результаты полимеризации в величинах  $Q$  и  $e$  для различных мономеров. Эта схема является лишь эмпирическим методом анализа, допускающим лишь квазитеоретическое толкование и не является твердо установленным теоретическим уравнением в общепринятом смысле этого слова.\*

### СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СЛОЖНЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Из сложных виниловых эфиров наиболее изучен в реакциях сополимеризации винилацетат, являющийся одним из важнейших компонентов во многих процессах технической совместной полимеризации. Сополимеризация других сложных виниловых эфиров изучена весьма мало. Винилацетат является одним из наименее реактивных мономеров в отношении роста цепи при сополимеризации со вторым мономером. Добавление винилацетата замедляет полимеризацию большинства других виниловых мономеров. С другой стороны, винилацетат легко сополимеризуется с некоторыми ненасыщенными соединениями, которые слабо полимеризуются сами по себе. К цепям сополимера, имеющим на растущем конце винилацетат, все другие момеры, как правило, присоединяются более легко, чем мономерный винилацетат. Низкая реактивность винилацетата в большинстве случаев свободнорадикальной сополимеризации приписывается отсутствию конъюгирования его двойной связи. Характеристика основных параметров реакций сополимеризации винилацетата приводится в табл. 152—154. В табл. 152 приводятся константы сополимеризации для винилацетата с различными мономерами.

#### Л и т е р а т у р а к т а б л . 152

1. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк. Сополимеризация. Изд. ИЛ, М., стр. 35.
2. а) Mayo, Walling и др., J. Am. Chem. Soc., 70, 1523 (1948). б) Fordice, Chapin, Ham, J. Am. Chem. Soc., 70, 2489 (1948). в) См. 8.
3. Lewis, Walling и др., J. Am. Chem. Soc., 70, 1527 (1948).
4. Argon, Alfrey и др., J. Polymer Sci., 3, 157 (1948).
5. Haas, Simon, J. Polymer Sci., 9, 309 (1952).
6. См. 2а.
7. С. Ушаков, А. Николаев, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 87 (1956).
8. Alfrey, Bohrer и др., J. Polymer Sci., 5, 719 (1950).
9. Haas, Emerson, Schuler, J. Polymer Sci., 22, 291 (1956).
10. а) Hart, Smets, J. Polymer Sci., 5, 55 (1950). б) См. 2а.
11. См. 4.
12. См. 2а.
13. Hess, Thesis, Polytechnic Inst. of Brooklyn (1950).
14. а) Lewis, Mayo, J. Am. Chem. Soc., 70, 1533 (1948). б) Alfrey, Greenberg, J. Polymer Sci., 3, 296 (1948).
15. а) См. 14а. б) См. 14б.
16. См. 8.
17. См. 14.
18. См. 14.
19. См. 10а.
20. Chapin, Ham, Mills, J. Polymer Sci., 4, 597 (1949).
21. Mayo, Walling, Chem. Rev., 46, 191 (1950).
22. См. 1.
23. См. 2а.

Продолжение литературы (№№ 24—37) см. на стр. 444.

\* Г. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк. Сополимеризация. Изд. ИЛ, М., стр. 107 (1953).

Таблица 152

Константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  для винилацетата  
с важнейшими мономерами ( $M_1$  — винилацетат)

| Мономер $M_2$                         | $r_1$  | $r_2$            | $r_1 r_2$ | Темпе-<br>ратура<br>сополи-<br>мериза-<br>ции, °C | Ссылка<br>на лите-<br>ратуру |
|---------------------------------------|--------|------------------|-----------|---|------------------------------|
| Акриловая кислота . . . . .           | 0.10   | 2.0              | 0.20      | 70  | 1                            |
| Акрилонитрил . . . . .                | 0.061  | 4.05             | 0.25      | 60  | 2, а                         |
|                                       | 0.02   | 6.0              | 0.24      | 60  | 2, б                         |
|                                       | 0.07   | 6.0              | 0.42      | 70  | 2в                           |
| Аллилацетат . . . . .                 | 0.60   | 0.45             | 0.30      | 60  | 3                            |
| Аллилхлорид . . . . .                 | 0.70   | 0.67             | 0.47      | 68  | 4                            |
| 1-ацетокси-1,3-бутадиен . . . . .     | 0      | Очень<br>большое | —         | 70  | 5                            |
| Винилбромид . . . . .                 | 0.35   | 4.5              | 1.60      | 60  | 6                            |
| Винилкарбазол . . . . .               | 0.152  | 3.02             | 0.465     | 100   | 7                            |
| 2-винилпиридин . . . . .              | 0      | 30.0             | —         | 70  | 8                            |
| Винилтрифторацетат . . . . .          | 0.32   | 0.6              | 0.192     | 60  | 9                            |
|                                       | 0.30   | 2.1              | 0.63      | 68  | 10, а                        |
| Винилхлорид . . . . .                 | 0.23   | 1.68             | 0.38      | 60  | 10, б                        |
| Винилиденхлорид . . . . .             | 0.10   | 6.0              | 0.60      | 68  | 11                           |
| Винилэтиловый эфир . . . . .          | 3.00   | 0                | —         | 60  | 12                           |
| 2,5-дихлорстирол . . . . .            | < 0.04 | —                | —         | 70  | 13                           |
|                                       | 6.30   | 0.018            | 0.11      | 60  | 14а                          |
| Цис-дихлорэтилен . . . . .            | 2.80   | 0                | —         | 68  | 14б                          |
|                                       | 0.99   | 0.086            | 0.085     | 60  | 15а                          |
| Транс-дихлорэтилен . . . . .          | 0.67   | 0                | —         | 68  | 15б                          |
| 1,1-дихлор-2,2-дифторэтилен . . . . . | 0.60   | 0                | —         | 70  | 16                           |
| Диэтилмалеинат . . . . .              | 0.17   | 0.043            | 0.007     | 60  | 17                           |
| Диэтилфумарат . . . . .               | 0.011  | 0.444            | 0.004     | 60  | 18                           |
| Изопропенилацетат . . . . .           | 1.00   | 1.0              | 1.00      | 75  | 19                           |
| Кроновая кислота . . . . .            | 0.30   | 0.01             | 0.003     | 68  | 20                           |
| Малеиновый ангидрид . . . . .         | 0.055  | 0.003            | 0.00016   | 75  | 21                           |
| Метакриловая кислота . . . . .        | 0.01   | 20               | 0.20      | 70  | 22                           |
| Метакрилонитрил . . . . .             | 0.01   | 12               | 0.12      | 70  | 23                           |
| Металлхлорид . . . . .                | 0.13   | 0                | 0         | 73—90   | 24                           |
| Метилакрилат . . . . .                | 0.10   | 9.0              | 0.90      | 60  | 25                           |
| Метилвинилкетон . . . . .             | 0.05   | 7.0              | 0.35      | 70  | 26                           |
|                                       | 0.30   | 0.4              | 0.12      | 60  | 27а                          |
| Метилвинилсульфон . . . . .           | 0      | 0.4              | —         | 60  | 27б                          |
|                                       | 0.29   | 0.35             | —         | 60  | 27в                          |
| Метилметакрилат . . . . .             | 0.015  | 20               | 0.30      | 60  | 28                           |
| Монометилмалеат . . . . .             | 0.1168 | 0.9996           | 0.1167    | 78  | 29а                          |
|                                       | 0.0345 | 0.5221           | —         | 65  | 29б                          |
| Пентен-1 . . . . .                    | 3.60   | 0.40             | 1.44      | 50  | 30                           |
| Пентен-2 . . . . .                    | 1.50   | 0.25             | 0.375     | 50  | 31                           |
| Стирол . . . . .                      | 0.01   | 55               | 0.55      | 60  | 32                           |
| Тетрахлорэтилен . . . . .             | 6.80   | 0                | —         | 60  | 33а                          |
|                                       | 5.00   | 0                | —         | 63  | 33б                          |
| Трихлорэтилен . . . . .               | 0.66   | 0.01             | 0.0066    | 60  | 34а                          |
|                                       | 0.67   | 0                | —         | 68  | 34б                          |
| Фумарилхлорид . . . . .               | 0.14   | 0                | —         | 70  | 35                           |
| Хлоропрен . . . . .                   | 0.01   | 58.0             | 0.50      | 65  | 36                           |
| Кроtonамид . . . . .                  | 2.00   | 0.01             | 0.02      | 110   | 37                           |
| Метилполкроtonамид . . . . .          | 0.45   | 0.01             | 0.0045    | 110   | 37                           |

Таблица 153

Относительная активность мономеров по отношению  
к радикалу винилацетата

| Мономер                               | Температура<br>сополимеризации, °C | $\frac{1}{r}$ |
|---------------------------------------|------------------------------------|---------------|
| Метакрилонитрил . . . . .             | 70                                 | 100           |
| Стирол . . . . .                      | 60                                 | 100           |
| Диэтилфумарат . . . . .               | 60                                 | 91            |
| Металлилхлорид . . . . .              | 73—90                              | 76.9          |
| Фумарилхлорид . . . . .               | 70                                 | 71.5          |
| Метилметакрилат . . . . .             | 60                                 | 66.6          |
| Акрилонитрил . . . . .                | 60                                 | 50            |
| Малеиновый ангидрид . . . . .         | 75                                 | 24.4          |
| Монометилмалеат . . . . .             | 56                                 | 21.4          |
|                                       | 78                                 | 8.56          |
| Метилвинилкетон . . . . .             | 70                                 | 20            |
| Метилакрилат . . . . .                | 60                                 | 10            |
| Винилиденхлорид . . . . .             | 68                                 | 10            |
| Диэтилмалеат . . . . .                | 60                                 | 5.88          |
| Винилхлорид . . . . .                 | 60                                 | 4.34          |
|                                       | 68                                 | 3.33          |
| Метилвинилсульфон . . . . .           | 60                                 | 3.33          |
| Кроотоновая кислота . . . . .         | 68                                 | 3.33          |
| Винилбромид . . . . .                 | 60                                 | 2.85          |
| Аллилацетат . . . . .                 | 60                                 | 1.67          |
| 1,1-дихлор-2,2-дифторэтилен . . . . . | 70                                 | 1.67          |
| Трихлорэтилен . . . . .               | 60                                 | 1.515         |
|                                       | 68                                 | 1.491         |
| Аллилхлорид . . . . .                 | 68                                 | 1.43          |
| Транс-дихлорэтилен . . . . .          | 60                                 | 1.01          |
| Изопропенилацетат . . . . .           | 75                                 | 1.0           |
| Пентен-2 . . . . .                    | 50                                 | 0.667         |
| Винилэтиловый эфир . . . . .          | 60                                 | 0.33          |
| Пентен-1 . . . . .                    | 50                                 | 0.277         |
| Цис-дихлорэтилен . . . . .            | 60                                 | 0.156         |
| Тетрахлорэтилен . . . . .             | 60                                 | 0.147         |
| 1-ацетокси-1,3-бутадиен . . . . .     | 70                                 | —*            |
| 2-винилпиридин . . . . .              | —                                  | —*            |

Таблица 154

Влияние температуры сополимеризации на величину констант  $r_1$  и  $r_2$

| Система                               | $r_1$  | $r_2$  | $r_1 r_2$ | Температура, °C |
|---------------------------------------|--------|--------|-----------|-----------------|
| Винилацетат—монометилмалеат . . . . . | 0.0468 | 0.4746 | 0.0222    | 56              |
|                                       | 0.1168 | 0.9996 | 0.1167    | 78              |
| Винилацетат—хлористый винил . . . . . | 0.23   | 1.68   | 0.38      | 60              |
|                                       | 0.30   | 2.1    | 0.63      | 68              |

\* Образуется чистый полимер 1-ацетокси-1,3-бутадиена и 2-винилпиридина.



24. Амер. п. 2356871.
25. См. 2.
26. См. 5.
27. а) Price и др., J. Am. Chem. Soc., **72**, 14 (1950). б) См. 21.
28. См. 2а.
29. а) С. Ушаков, С. Миценгендлер, Б. Поляцкина, ЖПХ, **24**, 289 (1951). б) С. Ушаков, С. Миценгендлер, Б. Поляцкина, ЖПХ, **23**, 512 (1950).
30. А. Абкин, С. Каменская, С. Медведев, ДАН, **88**, 269 (1953).
31. См. 30.
32. См. 2а.
33. а) Doan, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1525 (1948). б) См. 4.
34. а) См. 2а. б) См. 14б.
35. См. 5.
36. С. Ушаков, Л. Трухманова, Изв. АН СССР, ОХН, № 8, 980 (1957).
37. С. Ушаков, Л. Трухманова, Высокомол. соедин., **1**, № 12, 1754 (1959).

В большинстве представленных в табл. 152 систем винилацетат по своей способности присоединяться к растущим полимерным радикалам является значительно менее активным, чем второй мономер. Наиболее отчетливо это обстоятельство проявляется для стирола, акрилонитрила, винилпиридина, метакриловой кислоты, метакрилонитрола. Винилацетат значительно активнее второго мономера при сополимеризации с малеиновым ангидридом, малеиновыми, фумаровыми и винилалкиловыми эфирами, галоидозамещенными этилена, с которыми он легко сополимеризуется, образуя гетерополимеры.

Из перечисленных систем следует особо отметить систему винилацетат—изопропенилацетат, для которой соблюдается условие образования азеотропного сополимера, т. е.  $r_1=r_2=1$ .

Относительная активность различных мономеров к радикалу винилацетата приведена в табл. 153.

Влияние температуры сополимеризации на величину констант  $r_1$  и  $r_2$  для некоторых систем с винилацетатом приведены в табл. 154.

#### ПРИМЕРЫ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА И ДРУГИХ СЛОЖНЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ С РАЗЛИЧНЫМИ НЕНАСЫЩЕННЫМИ МОНОМЕРАМИ

**Сополимеризация винилацетата со сложными виниловыми эфирами.** Винилацетат способен к сополимеризации почти со всеми другими сложными виниловыми эфирами при применении обычной методики полимеризации. Например, с винилформиатом он сополимеризуется в любых пропорциях.\* Следует упомянуть о сополимерах винилацетата с виниловыми эфирами высших жирных кислот, представляющих интерес в связи с пластифицирующими свойствами (внутренняя пластификация) звеньев, содержащих остатки длинноцепных жирных кислот.

Исследовались сополимеры винилацетата с винилбутиратом, капрокатом, каприлатом, капринатом, лауратом, ундеканатом и стеаратом.\*\* Содержание винилундеканата в сополимере и удельная вязкость были соответственно: 100 (чистый поливинилундеканат) — 1.116, 80 — 1.125, 60 — 1.192. Сополимеры с 20 и 40% ундеканата были нерастворимы. Сополимеризация с винилпальмитатом, винилстеаратом или винилолеатом производилась \*\*\* под обратным холодильником в растворе бензола.

\* C. Schildknecht. Vinyl and Related Polymers. New York (1952).

\*\* Asahara, Tomita, J. Oil Chemist's Soc. Japan, **1**, 76 (1952).

\*\*\* Port и др., J. Polymer Sci., **9**, 493 (1952).

при температуре 70—73°, в течение 7 час. (и до 36 час. для сополимеризации с винилолеатом), в присутствии перекиси бензоила (0.5 мол. %), в атмосфере азота. Бензол применялся в количестве 2.5 ч. на 1 ч. смеси мономеров. Конверсия в этих условиях достигает 55—65% для сополимеризации с винилпальмитатом и стеаратом и 21—53% для сополимеризации с винилолеатом.

Наличие истинной сополимеризации во всех этих случаях доказано изучением растворимости сырых сополимеров. Константы сополимеризации были определены для системы винилпальмитат и винилацетат двумя методами, основанными на: а) определении состава полимера и б) определении каждого мономера в смеси после полимеризации, и дали в первом случае  $r_1=0.78 \pm 0.10$  и  $r_2=1.15 \pm 0.3$  и во втором  $r_1=0.66 \pm 0.07$  и  $r_2=0.84 \pm 0.10$ .

Сополимеры могут найти применение как адгезивы, покрытия, добавки к смазочным маслам и др. Изучалось также влияние размера ацильной цепи на совместную полимеризацию сложных виниловых эфиров с винилацетатом,\* причем было сделано заключение, что длина ацильной цепи не влияет на реакционную способность винилового эфира и образующегося из него радикала. Для системы винилстеарат—винилацетат были определены константы  $r_1=0.73$ ,  $r_2=0.90$ .

Описываются сополимеры винилацетата и винилового эфира смоляных кислот (Амер. п. 2727871), содержащие около 10% кислотных остатков, имеющих углеродный скелет абетиновой кислоты (две этиленовых двойных связи в молекуле). С другой стороны, указывается,\*\* что при любых условиях эксперимента реакция сополимеризации винилацетата и винилабиетата не только не идет, но присутствие винилабиетата даже препятствует полимеризации самого винилацетата.

Винилацетат (и другие сложные виниловые эфиры) сополимеризуются также с виниловыми эфирами одноосновных ненасыщенных жирных кислот (например, с винилкротонатом и др.). При этом, однако, могут получаться пространственные полимеры (вследствие сополимеризации ди- и тетра-реактивных мономеров). Процессы сополимеризации ди- и тетра-реактивных виниловых производных рассматриваются ниже.

Сополимеризация винилацетата и винилхлорацетата приводит к образованию сополимеров (1 : 1), которые при обработке в метаноле в присутствии HCl при температуре 60—70° отщепляют только ацетатные группы (Герм. п. 565633).

Винилацетат легко сополимеризуется также с винилперфторбутиратом.\*\*\* Могут быть также получены сополимеры с винилтрифторацетатом (Брит. п. 589197). Сополимеры винилацетата и винилбензоата (85 : 15) получались методом сополимеризации в эмульсии и имели некоторое промышленное значение (Mowilith D 2). Сополимеры винилацетата (98—25%) и винил-*n*-хлорбензоата (2—75%) или винил-*n*-метоксибензоата могут быть получены (Амер. п. 2563602) эмульсионной полимеризацией при температуре 50—90° в присутствии 0.001—1.0% перекисного инициатора (перекись водорода, персульфат калия и др.) и 0.1—5% стабилизатора (стеаринового, канифольного мыла и др.). Сополимеры винилацетата с 2,3,4,5-тетрахлорбензоатом (Амер. п. 2524513), отличающиеся высокой температурой размягчения, получают сополимеризацией в блоке при температуре 60—120° с перекисью бензоила.

\* Witnauer, Watkins, Port, J. Polymer Sci., 20, 213 (1956).

\*\* Van Thoi, Brus и др., Ind. des Plast. mod., 3, № 3, 51 (1953).

\*\*\* Reid и др., J. Polymer Sci., 18, 417 (1955).

Полимеры винилкамфората стойки против действия щелочей (Амер. п. 2310780). Получаемые обычными методами сополимеры винилацетата и винилкамфората при обработке спиртовым раствором КОН отщепляют только ацетатные группы.

**Сополимеризация винилацетата с хлористым винилом.\*** Сополимеры винилацетата с хлористым винилом являются одними из важнейших технических сополимеров. Сополимеризация в данном случае имеет целью получить продукт с новыми физико-механическими свойствами, отличающимися от свойств чистых полимеров, что обычно является основной целью во всех случаях технической сополимеризации. Полимеры чистого хлористого винила для многих целей их применения слишком хрупки и тверды, плохо растворимы в обычных растворителях и недостаточно пластичны при обычных условиях (без введения пластификатора). С другой стороны, полимеры винилацетата (и некоторых других сложных виниловых эфиров) размягчаются при низкой температуре.

В производстве лаков полимеры винилацетата весьма пригодны, так как они образуют пленки, прекрасно прилипающие к любой поверхности. Однако эти пленки недостаточно тверды и легко растворимы в обычных растворителях (что является недостатком для некоторых областей их применения). Полимеры же хлористого винила образуют значительно более твердые и стойкие пленки, но адгезия их к различным поверхностям значительно слабее. Сополимеры хлористого винила и винилацетата в значительной степени свободны от недостатков, присущих обоим полимерам в отдельности. Для всех соотношений мономеров при сополимеризации хлористый винил входит в состав сополимера быстрее, чем винилацетат, на что указывают величины констант сополимеризации  $r_1 = 0.3$  и  $r_2 = 2.1$ , определенные Хартом и Сметсом (а также  $r_1 = 0.23$  и  $r_2 = 1.68$  по определению Майо и др.).

Результаты опытов других исследователей близко соответствуют приведенным данным для констант сополимеризации. Так, Аргон с сотрудниками\*\* при изучении сополимеризации в блоке получил данные, приведенные в табл. 155.

При этих опытах винилацетат очищался перегонкой под вакуумом (в остатке оставался ингибитор — сульфат меди). Хлорвинил очищался путем медленного пропускания пузырьков газа через две промывные колбы с 10%-м раствором NaOH и конденсировался в приемник при охлаждении твердой углекислотой. Мономерные смеси запаивались в стеклянных трубках и помещались в баню с постоянной температурой 68°. Во всех случаях в качестве инициатора применялась перекись бензоила. Полимеризация продолжалась до тех пор, пока не было установлено, что 6% мономера прореагировало. Перекись бензоила вводилась в количестве 0.2%. Сополимеры осаждались в метаноле, затем растворялись в метилэтилкетоне и снова осаждались. Для первых двух образцов при сушке применялась техника замораживания в бензоле. Другие сополимеры выпадали в виде объемистых волокнистых материалов. Рассчитанные на основании

\* В сополимерах хлористого винила и винилацетата основную роль играет хлористый винил (входящий в состав сополимера обычно в количестве 90—95% и лишь в некоторых случаях до 62%). Свойства сополимеров более приближаются к свойствам полихлорвинила, чем к свойствам полимеров винилацетата. В связи с указанным и имея в виду, что полимеры хлорвинила не являются предметом рассмотрения в настоящей книге, вопросы сополимеризации винилацетата и хлористого винила излагаются в сокращенном виде.

\*\* Argon и др., J. Polymer Sci., 3, 157 (1948).

Т а б л и ц а 155

Соотношение между молярной фракцией хлорвинила  
в смеси мономеров и в сополимере

| Время<br>полимериза-<br>ции, мин. | $M_2$ | % хлора<br>в полимере | $m_2$ | Конверсия,<br>% | $M_2$<br>корректиро-<br>ванное |
|-----------------------------------|-------|-----------------------|-------|-----------------|--------------------------------|
| 105                               | 0.109 | 10.7                  | 0.252 | 10.4            | 0.102                          |
| 110                               | 0.415 | 30.3                  | 0.611 | 14.7            | 0.401                          |
| 160                               | 0.511 | 35.5                  | 0.697 | (10.7)          | (0.50)                         |
| 190                               | 0.520 | 39.55                 | 0.760 | (15.5)          | (0.50)                         |
| 60                                | 0.863 | 46.8                  | 0.866 | 1.3             | —                              |
| 75                                | 0.062 | 7.61                  | 0.174 | 1.0             | —                              |
| 75                                | 0.368 | 28.6                  | 0.577 | 1.0             | —                              |
| 75                                | 0.519 | 35.45                 | 0.697 | 2.4             | —                              |
| 65                                | 0.741 | 45.7                  | 0.850 | 5.2             | —                              |
| 65                                | 0.870 | 51.65                 | 0.934 | 4.9             | —                              |
| 65                                | 0.928 | 53.6                  | 0.958 | 5.8             | —                              |

Примечание.  $M_2$  — молярная фракция хлорвинила в смеси мономеров;  $m_2$  — молярная фракция хлорвинила в сополимере;  $M_2$  корректированное — средняя молярная фракция хлорвинила в мономерной смеси (поправка на конверсию); цифры в скобках — неполное выделение полимера. Для конверсии больше 6% к  $M_2$  вводилась поправка. Вместо начальной величины для  $M_2$  применялось среднее значение  $M_2$  во все время процесса полимеризации.

этих опытов константы сополимеризации практически совпадают с константами, определенными Хартом и Сметсом.

Получение сополимеров винилацетата и хлористого винила осуществляется на практике или в присутствии растворителя, или в эмульсии. Обычная блочная полимеризация затрудняется высоким тепловым эффектом сополимеризации и не имеет практического смысла.

Сополимеризация в растворителе может осуществляться в среде различных растворителей, например ацетоне, дихлорэтано, этилацетате и др. Предпочтительнее применение ацетона. Сополимеризация ведется под давлением в автоклаве или в трубчатке. Периодическая сополимеризация осуществляется обычно (для предупреждения сильного подъема температуры реакционной смеси) при температуре 35—45° (обычно не выше 40°), в присутствии перекисных инициаторов полимеризация (перекиси бензоила, перекиси ацетилбензоила и др.). Автоклав обычно футеруется свинцом, так как железо, медь и некоторые другие металлы катализируют разложение полимера (отщепление HCl). Сополимер осаждается из продуктов реакции при добавлении спирта, промывается и высушивается.

Для получения сополимеров, отличающихся высокой степенью однородности, применяется переосаждение (например, толуолом) с отбором необходимой фракции. Можно вести сополимеризацию в растворителях, смешивающихся с обоими мономерными компонентами, но не растворяющими сополимер (гексан, пентан). В этом случае сополимер осаждается из растворителя в виде тонкого порошка, который легко может быть отфильтрован, отмыт и высушен. Однако сополимер, полученный в гомогенной среде, обладает лучшей растворимостью и меньшей полидисперсностью, чем сополимер, полученный в растворителях, в которых он не растворим. При применении непрерывной полимеризации в трубчатке температура реакции может быть существенным образом повышена (Фр. п. 682128; Брит. п. 319588; Амер. п. 1867014).

По одному из примеров осуществления непрерывного метода сополимеризации, пропускают в реакционную трубку (емкостью 800 мл) под

давлением смесь, состоящую из 60 г этилацетата, 30 г хлористого винила, 10 г винилацетата и 2.7 г перекиси бензоила. Реакция ведется при 120°, причем за 1 час пропускается 800 мл реакционной смеси. При осаждении сополимера из реакционной смеси добавкой спирта получается белый осадок с выходом 66—70%. Эмульсионная сополимеризация винилацетата и хлористого винила осуществляется в основном таким же образом, как и полимеризация винилацетата. Ввиду низкой температуры кипения хлористого винила (13.9°) реакция ведется под давлением. Сополимеризация осуществляется или обычным прерывным методом в автоклаве, или непрерывным башенным методом.

В первом случае сополимеризация проводится в вертикальных или горизонтальных автоклавах емкостью до 10—15 м<sup>3</sup>, рассчитанных на рабочее давление до 15 ат, снабженных мешалкой (горизонтальные автоклавы вращаются на бандажах со скоростью 10—15 об./мин.) и рубашкой для обогрева паром или водой и для охлаждения. Автоклавы футеруются свинцом или изготавливаются из кислотоупорной стали. Реакционная смесь состоит из дистиллированной (или очищенной путем двойного ионного обмена) воды, эмульгатора, стабилизатора, регулятора pH, регулятора поверхностного натяжения, инициатора и мономеров (винилацетат+хлористый винил). В качестве эмульгаторов применяются мыла, ализариновое масло, натриевая соль изобутилнафталинсульфокислоты (некаль), натриевые соли кислот, получаемых окислением синтетического парафина (C<sub>12</sub>—C<sub>18</sub>) и др. Эмульгаторы вводятся в количестве 0.1—0.5% от веса мономеров. С увеличением количества эмульгатора увеличивается дисперсность частиц эмульсии. Концентрация эмульгатора влияет также на скорость реакции и средний молекулярный вес. В качестве инициаторов обычно применяются водорастворимые перекисные соединения (перекись водорода, персульфат калия или аммония и др.), реже используются инициаторы, растворимые в мономере (перекись бензоила, перекись ацетилбензоила). В последнем случае вводятся стабилизаторы (желатин, поливиниловый спирт, оксиэтилцеллюлоза и др.) в количестве 0.5—2%. В этом случае полимеризация осуществляется уже как водносуспензионная.

Для регулирования pH среды применяется добавка 0.5—2% буферных солей (пирофосфат натрия, уксуснокислый натрий и др.). Чем выше pH среды, тем энергичнее распадается перекисный инициатор и тем быстрее проходит реакция. Для уменьшения поверхностного натяжения среды (что влечет за собой увеличение степени дисперсности частиц сополимера) вводятся спирты (амиловый, гексиловый и др.) в количестве 0.1—0.5%. Ход процесса и свойства получаемого сополимера определяются температурой реакции, давлением, концентрацией мономеров (обычно близкой к 50%), продолжительностью реакции, количеством и видом введенных в реакцию инициаторов и эмульгаторов. С увеличением концентрации мономера и повышением давления увеличивается как скорость реакции, так и молекулярный вес сополимера. Предел концентрации мономера определяется экзотермичностью реакции и необходимостью отвода тепла.

Непрерывные методы эмульсионной сополимеризации являются более эффективными. Процесс осуществляется в такой же аппаратуре, как и при полимеризации чистого хлористого винила.\* Сополимеризация осуществляется в последовательно соединенных вертикальных автоклавах (диаметром 1.5—1.8 м и высотой 7—8 м), облицованных стеклом и рассчитанных на давление 10 атм. Нагревание производится горячей (50—60°) водой, а охлаждение холодной водой или рассолом (20°). В верхней части

\* Dunlop, Reese, Ind. Eng. Chem. 40, 654 (1948).

автоклава находятся лопастные мешалки, приводимые в движение индивидуальным, смонтированным на крышке автоклава мотором, через редуктор с переменным числом оборотов (0—120). Сальники вала мешалки, а также всех насосов, подающих сырье в автоклав, набиваются асбестом во избежание загрязнения реакционной смеси смазочными маслами, являющимися ингибиторами.

Раствор инициатора (рис. 85) перекачивается азотом в мерник (1), из которого насосом (2) нагнетается в автоклав (3). Винилацетат, хлористый винил и раствор эмульгатора проходят автоматические кольцевые

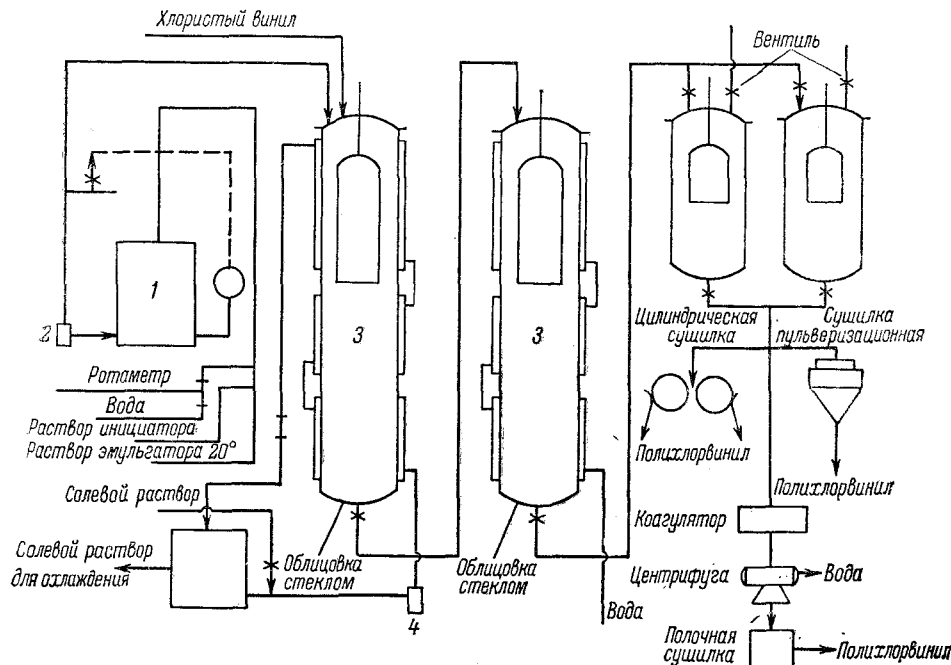


Рис. 85. Схема производства полихлорвинила и его сополимеров.

Объяснение см. в тексте.

весы, соединенные с самопишущими и регулирующими приборами, которые управляют мембранами, устанавливающими клапаны. Подача охлаждающей среды в рубашку автоклава производится центробежным насосом (4). Эмульсия сополимера непрерывно вытекает из автоклава снизу и через дроссельный вентиль поступает на фильтр, где отфильтровывается от крупных частиц сополимера. Отфильтрованный латекс поступает на коагуляцию, промывку, фильтрацию и сушку.

При проведении сополимеризации в двух последовательно включенных автоклавах реакционная смесь сначала проходит через первый автоклав, в котором процесс сополимеризации в основном завершается. Затем смесь подается в верхнюю часть второго автоклава. Первый автоклав, в котором выделяется большая часть реакционного тепла, охлаждается раствором ( $-20^{\circ}$ ), а второй — холодной водой. Процесс контролируется определением удельного веса реакционной смеси. Когда он достигает необходимой величины, процесс переводится на непрерывный путем непрерывной загрузки компонентов реакционной смеси и отбора снизу автоклава равного объема образовавшегося латекса.

Для характеристики изменения свойств сополимеров в зависимости от среднего молекулярного веса (определяемого вискозиметрически) применялась методика фракционирования.\* Сополимер растворялся в ацетате, и отдельные фракции его осаждались при последовательном добавлении смеси ацетона с водой (50 : 50). Оптимальной концентрацией сополимера в ацетоне является 1.6%. Было установлено, что для фракций с молекулярным весом выше 5000 тепловая деформация, поглощение воды, показатель преломления и твердость практически не зависят от молекулярного веса. Тепловая деформация исходного (не фракционированного) сополимера на 40° ниже таковой для любой фракции, а водопоглощение вдвое больше такового для фракций, что объясняется присутствием (10—15%) низкомолекулярного сополимера, теряющегося при фракционировании.

Сопротивление растяжению, удельная ударная вязкость, модули разрыва и упругости быстро повышаются при увеличении молекулярного веса от 5000 до 8000. При дальнейшем повышении молекулярного веса эти показатели увеличиваются более медленно. Сополимеры винилацетата и хлористого винила отличаются нетоксичностью, отсутствием вкуса и запаха, негорючестью, химической инертностью, достаточной прочностью, гибкостью, водостойкостью, прозрачностью, хорошим сопротивлением старению, термопластичностью и способностью свариваться при нагревании. Они растворимы в хлорированных углеводородах, а сорта с максимальным содержанием винилацетата также в кетонах и сложных эфирах. Чем выше в сополимере содержание винилацетата, тем лучше растворимость, ниже температура стеклования и выше эластичность сополимера.

При переработке сополимеров винилацетата и хлорвинила, так же как и при переработке полихлорвинила за исключением твердых, тепло- и химстойких материалов типа винипласт (в СССР) применяется введение пластификаторов. Однако при переработке сополимеров требуется введение пластификаторов в меньшем количестве, чем для полихлорвинила. В связи с малой термостойкостью звеньев хлорвинила в цепи сополимера, особенно для назначений, требующих нагревания в процессе переработки материала или во время службы изделия, требуется добавление стабилизаторов, в качестве которых (так же как и для полихлорвинила) применяются различные свинцовые соединения, соли кадмия и олова, силикаты, а также эпоксидные смолы и др.

**Дегалогенирование сополимеров винилацетата и хлорвинила.** Теоретические уравнения, описывающие распределение в сополимере отрезков, состоящих из единиц одного мономера, по длинам, с трудом поддаются экспериментальной проверке. Сополимеры винилацетата и хлорвинила явились объектом, который был использован для проверки точного строения сополимера путем его дехлорирования. При действии на полихлорвинил цинковой пыли в растворе диоксана происходит отщепление хлора, находящегося в цепи в положении 1,3, с образованием колец циклопропана. Реакция ускоряется в присутствии  $ZnCl_2$ .

При дехлорировании полихлорвинила отщепляется около 87% хлора. Это легко объясняется тем, что при неупорядоченном удалении хлора образуются изолированные атомы хлора, находящиеся в цепи между циклопропановыми кольцами, не подвергающиеся действию цинка. Расчет, проведенный на основании статистической теории, приводит к выводу, что

\* Douglas, Stoops, Ind. Eng. Chem., № 10, 1152 (1936).

таких изолированных заместителей \* должно быть около 13%. Уолл вывел уравнение для дехлорирования неупорядоченного сополимера хлорвинила и винилацетата (предполагая, что в отрезках цепи, состоящих из хлорвинила, его структурные единицы расположены в положении 1,3).

Доля неудаляемого заместителя

$$f = e^{-2x},$$

где  $x$  — молярная доля хлорвинила в сополимере.

В сополимере винилацетата и хлорвинила структурные единицы хлорвинила присутствуют в цепи в виде довольно коротких отрезков, разделенных винилацетатами, поэтому часть единиц хлорвинила оказывается изолированной соседними единицами второго мономера (винилацетата). В составе цепи возможны (в качестве крайних случаев) следующие структуры:

- 1) —А—В—А—В—А—В—А—В—,
- 2) —А—А—В—В—А—А—В—В—,
- 3) —А—А—А—А—А—А—В—В—В—В—,

где А — хлорвинил, В — винилацетат.

Из-за различия расположения структурных единиц в цепи (содержащей 50 мол. % хлорвинила) можно ожидать, что в первом случае дехлорирование не будет иметь места, во втором случае должно произойти 100%-е дехлорирование, в третьем — приблизительно 87%-е.

Неупорядоченный сополимер в итоге должен дать на основании статистических расчетов степень дехлорирования ~63%. Исследования, проведенные Марвелом с сотрудниками, показали,\*\* что доля хлора, удаляемого из сополимера при обработке с цинком, уменьшается с увеличением доли винилацетата. Полученные ими результаты согласуются с теоретическими расчетами Уолла. Последующие исследования показали,\*\*\* что дехлорирование сополимера винилацетата и хлорвинила протекает приблизительно на 80%. Однако оказалось, что продолжительность реакции имеет существенное значение. Реакция с сополимером протекает с меньшей скоростью, чем с полихлорвинилом.

При продолжительности реакции 400 час. (рис. 86) у всех сополимеров, содержащих не меньше 0.45 мол. % хлорвинила, количество удаленного хлора близко к 87%. У сополимеров же, содержащих меньшее количество хлорвинила (~0.25 мол. %), дехлорирование в указанных условиях проходит в значительно меньшей степени. Добавка небольшого количества хлористого цинка увеличивает скорость дехлорирования, которое достигает величины, близкой к 87%, даже у сополимеров с низким содержанием хлорвинила. Последнее обстоятельство находится в противоречии с изло-

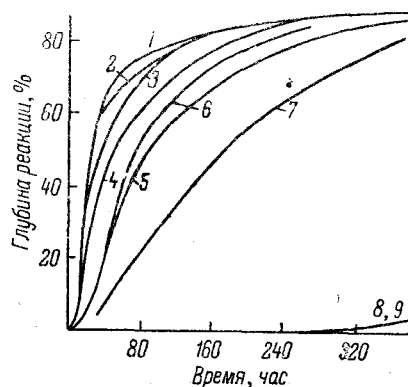


Рис. 86. Дехлорирование сополимера винилацетата и винилхлорида.

Молярная доля винилхлорида в сополимере: 1 — 1.00; 2 — 0.93; 3 — 0.85; 4 — 0.70; 5 — 0.58; 6 — 0.53; 7 — 0.45; 8 — 0.25; 9 — 0.17.

\* Wall, J. Am. Chem. Soc., 62, 803 (1940); 63, 821 (1941); Flory, Leuthner, J. Polymer. Sci., 3, 880 (1948).

\*\* Marvel и др., J. Am. Chem. Soc., 64, 2358 (1942).

\*\*\* Alfrey и др., J. Am. Chem. Soc., 73, 2851 (1951).



женными выше соображениями о механизме дехлорирования, связанном с образованием только циклопропановых циклов, в результате беспорядочного удаления пар атомов хлора в положении 1,3.

Алфей предполагал, что звенья винилацетата не являются в этой реакции только инертными промежуточными звеньями и возможно одновременное отщепление хлора и ацетильного остатка с образованием цинк-хлорид-ацетата. Предполагается также образование циклопентановых и циклогептановых циклов, что невозможно при дехлорировании полихлорвинила вследствие пространственных затруднений, создаваемых изолирующими хлор циклами, но представляется осуществимым при изоляции структурной единицы хлорвинила структурными единицами винилацетата в сополимере. Реакция, приводящая к образованию больших циклов, происходит с меньшей скоростью. Таким образом, разделение звеньев хлорвинила звеньями винилацетата не сказывается на предельной степени дехлорирования, а только снижает скорость этой реакции. Изложенные представления, однако, не получили еще полного экспериментального подтверждения.

Винилацетат сополимеризуется с дихлорэтиленом и трихлорэтиленом. Сополимеризация может быть осуществлена обычными способами, в присутствии перекисного инициатора, например перекиси бензоила. Так, при сополимеризации винилацетата и трихлорэтилена \* были получены сополимеры, содержащие соответственно 78.2, 59.8, 50.4 и 42.5 вес.% винилацетата. Эти сополимеры характеризовались молекулярным весом (определявшимся криоскопически в бензоле), средней степенью полимеризации и характеристической вязкостью  $[\eta]$  в ацетоновом растворе. Соответствующие цифры для полученных сополимеров приведены в табл. 156.

Таблица 156

Состав сополимеров винилацетата и трихлорэтилена

| % винилацетата<br>в сополимере | Молекулярный<br>вес | Степень полиме-<br>ризации | $[\eta]$ |
|--------------------------------|---------------------|----------------------------|----------|
| 78.2                           | 1730                | 18.6                       | 0.0117   |
| 59.8                           | 1290                | 12.9                       | 0.0049   |
| 50.4                           | 860                 | 8.6                        | 0.0027   |
| 42.5                           | 740                 | 6.9                        | 0.0019   |

Изучалось также дехлорирование сополимеров винилацетата с транс-дихлорэтиленом и трихлорэтиленом.\*\* Дехлорирование производилось в присутствии цинковой пыли в среде диоксана при температуре 101.5°. Дехлорирование сополимера с трихлорэтиленом в указанных условиях заканчивается через 6—10 час. Дехлорирование сополимера с транс-дихлорэтиленом идет значительно медленнее и не заканчивается даже через 3 недели. Было установлено, что сополимер с дихлорэтиленом при нагревании его в диоксановом растворе в присутствии цинка отщепляет HCl. Этот процесс идет весьма медленно, но в присутствии цинка ускоряется до измеряемой степени. Отщепление HCl от двух соседних углеродных атомов делает оставшийся атом хлора инертным, что сказывается на уменьшении общего процента отщепляемого хлора от сополимера винилацетата с дихлорэтиленом.

\* Morohashi, Hanawa, Tokai. Technol. J., 15, № 2, 11 (1954).

\*\* Alfrey, Haas, Lewis, J. Am. Chem. Soc., 74, 4856 (1952).

При сополимеризации в массе винилацетата с тетрафторэтиленом \* в присутствии 0.33% перекиси бензоила были получены растворимые в бензоле сополимеры, осаждающиеся в виде гранул при добавлении гексана. Таким же образом были получены сополимеры с винилиденхлоридом и аллилхлоридом. Полученные для этих систем величины констант сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  приведены в табл. 152. На основании изучения приведенных систем авторы пришли к заключению, что когда в качестве второго компонента сополимеризации с винилацетатом применяется 1,2-дизамещенный этилен, то константа  $r_2$  оказывается равной нулю в пределах ошибки опыта, что указывает на практическую неспособность таких мономеров к присоединению один к другому в цепи сополимера.

В литературе приводятся указания \*\* на получение сополимеров винилацетата с целым рядом других галоидосодержащих ненасыщенных мономеров. В частности, указывается на получение сополимеров:

|                                 |  |
|---------------------------------|--|
| Винилацетат—3-фторметилстирол   |  |
| » —2-трифторметил-4-фторостирол |  |
| » —2-бром-4-трифторметилстирол  |  |
| » —3,4,5-трихлор-2-винилтиофен  |  |
| » —5-хлор-2-изопропенилтиофен   |  |
| » —5-бром-2-изопропенилтиофен   |  |
| » —2,5-дихлор-3-винилтиофен     |  |
| » —5-бром-3-винилпиридин        |  |
| » —метокситрифторметилстирол    |  |

Характеристика свойств этих сополимеров не приводится.

Упоминается также о сополимере винилацетата с 3,3,3-трихлор-1-пропеном (Амер. п. 2626252) и с трифторхлорэтиленом.\*\*\* Сополимеризация винилацетата с винилтрифторацетатом осуществлялась в присутствии 0.2% перекиси бензоила при 60°. Для констант сополимеризации рассчитаны следующие величины:\*\*\*\* $r_1 = 0.32$  и  $r_2 = 0.6$ .

Сополимер винилацетата и тетрафторэтилена получается (Брит. п. 583482) в автоклаве из кислотоупорной стали при нагревании до 150° в течение 5 час. при 14 ат смеси из 100 г воды, 2 г дианатрийфосфата, 50 г винилацетата и 25 г тетрафторэтилена. Воздух в автоклаве при этом содержит 0.075 г кислорода. Процесс ведется при перемешивании. Непрореагированный винилацетат отгоняется с паром. Образовавшийся сополимер содержит 16.25% фтора, что соответствует соотношению тетрафторэтилен : винилацетат 1 : 4.27. Сополимер может быть подвергнут гидролизу с получением соответствующего сополимера винилового спирта.

Винилацетат легко сополимеризуется также с винилфторбутиратом.

Сополимеризация винилацетата с акриловыми производными. Сополимеризация винилацетата с метилакрилатом, метилметакрилатом, акрилонитрилом в присутствии органических перекисей была изучена Майо.\*\*\*\*\*

Было исследовано влияние различных соотношений мономеров на состав получаемого сополимера. Константы сополимеризации, вычисленные для процесса, протекающего при 60°, приведены в табл. 152.

\* Argon и др., J. Polymer Sci., 3, 157 (1948).

\*\* Bachman и др., Ind. Eng. Chem., 43, 997 (1951).

\*\*\* Thomas, O'Shaughnessy, Kunstst., 42, 127 (1952).

\*\*\*\* Haas, Emerson, Schuler, J. Polymer Sci., 22, 291 (1956).

\*\*\*\*\* Mayo и др., J. Am. Chem. Soc., 70, 1523 (1948).

Эмульсионная сополимеризация винилацетата с метилметакрилатом осуществляется (Брит. п. 578767) путем эмульгирования смеси винилацетата с метилметакрилатом в водной среде, содержащей растворимую соль перекислоты и диспергатор, состоящий из щелочной соли алкилсульфоната (или сульфоната с длинной цепью, на который не действует среда с pH от 3 до 5), и нагревания при температуре 20—60° в отсутствие кислорода. Например, 7.8 г цетилсульфата калия растворяют в 111 г воды при нагревании на водяной бане. К охлажденному раствору добавляют 45 г винилацетата, 15 г метилметакрилата и 0.612 г персульфата аммония. Смесь помещается в автоклав, который продувается азотом. Реакция ведется в течение 6 час. при перемешивании при температуре 4—5°.

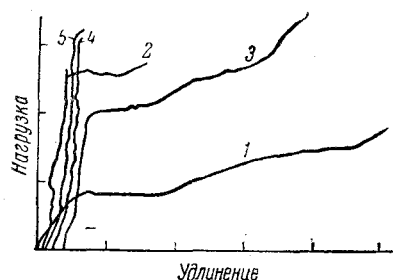


Рис. 87. Характеристика свойств сополимеров винилацетата и метилметакрилата.

1 — метилметакрилат; 2 — поливинилацетат; 3 — метилметакрилат 75 ч., винилацетат 25 ч.; 4 — метилметакрилат 50 ч., винилацетат 50 ч.; 5 — метилметакрилат 25 ч., винилацетат 75 ч.

Не вошедшие в реакцию мономеры отгоняются с паром, сополимер осаждается при добавлении 10—20% сернокислого алюминия, отфильтровывается, промывается водой и высушивается.

Описывается сополимеризация винилацетата с бутилакрилатом, амил-, октил-, бензил- или 2-хлорэтилметакрилатом в блоке, растворе или водной эмульсии (Фр. п. 976042) и с  $\alpha$ -хлоракриловой кислотой.\*

В ряде других сообщений имеются указания на то, что винилацетат сополимеризуется с акриловыми и метакриловыми эфирами сравнительно легко.\*\*

Характеристика некоторых свойств сополимеров винилацетата и метилметакрилата приведена на рис. 87 в сопоставлении со свойствами чистого поливинилацетата и полиметилметакрилата.\*\*\* Соплимер, со-

держащий 25% винилацетата, имеет характеристики, промежуточные между чистым поливинилацетатом и полиметилметакрилатом. При повышении содержания винилацетата полимер становится более жестким. Соплимеризация обычно осуществляется путем эмульсионного процесса при pH, равным или немного большим 8. Мономеры смешиваются и постепенно добавляются в реактор для полимеризации. Соплимеры имеют степень полимеризации, характеризуемую величиной константы Фикентчера  $K=80$ .

Соплимеры винилацетата и акриловой кислоты были получены путем сополимеризации в блоке в присутствии 0.2% перекиси бензоила при содержании в смеси соответственно 10, 1 и 0.1 мол.% акриловой кислоты.\*\*\*\* Полимеризация осуществлялась в запаянной толстостенной трубке в течение 48 час. при 60° и затем в течение 24 час. при 80°. Полимер извлекался из разбитой трубки при охлаждении ее жидким воздухом (вследствие сильного прилипания к стенкам сосуда). Содержание акриловой кислоты в сополимерах (определенное путем титрования кислотных групп) составляло соответственно 9.82, 0.97 и 0.094 мол.%. Первый сополимер не растворим в обычных органических растворителях (кроме диоксана) и в воде.

\* Minsk, Kengen, J. Am. Chem. Soc., 72, 2650 (1950).

\*\* C. Schildknecht, Vinyl and Related Polymers. New York (1952).

\*\*\* Montecatini, Materie Plastiche, 16, 97 (1950).

\*\*\*\* Müller, Benzing, Makromol. Chem., 18—19, 480 (1956).

Поляков и Корниенко,\* изучая сополимеризацию винилацетата и метилметакрилата, пришли, однако, к выводу, что каждый из компонентов смеси является разбавителем для другого и полимеризуется самостоятельно. Таким образом (по мнению авторов), в данном случае сополимеризация не имеет места. Авторы исходят из наблюдаемого ими ранее при полимеризации винилацетата эффекта, который они трактуют как превращение цепного механизма в термический механизм полимеризации с аутокаталитическим и даже взрывным характером. При сополимеризации винилацетата (температура кипения  $72-73.5^\circ$ ,  $n_D^{20}=1.396$ ) и метилметакрилата (температура кипения  $100^\circ$ ,  $n_D^{20}=1.416$ ) в присутствии 1% перекиси бензоила наблюдалось изменение температуры, развивающейся за счет теплоты реакции внутри реакционного сосуда. Каждая температурная кривая (характеризующая процесс при определенном соотношении компонентов) состоит из трех участков: а) период индукции при медленном поднятии температуры; б) период аутокаталитической реакции с максимальным подъемом температуры, носящем взрывной характер; в) охлаждение продукта реакции до температуры термостата. Период индукции полимеризации смеси винилацетата и метилметакрилата в несколько раз больше, чем для каждого из мономеров в отдельности. Наибольшую величину периода индукции имеет смесь 70% винилацетата и 30% метилметакрилата. Разбавление винилацетата метилметакрилатом и наоборот приводит к значительному падению скорости полимеризации и росту периода индукции. Действие добавки бензола аналогично действию метилметакрилата на винилацетат (увеличение периода индукции). Вывод об отсутствии сополимеризации винилацетата и метилметакрилата, к которому пришли авторы на основании этих наблюдений, находится, однако, в противоречии с современными представлениями о механизме радикальной сополимеризации.

Сополимеры винилацетата с акрилонитрилом получают различными методами. Наибольшее значение имеет эмульсионная сополимеризация. Рекомендуются (Брит. п. 573055), например, 30 г винилацетата, 30 г акрилонитрила и 0.6 г персульфата аммония добавить к 111 г воды, в которой растворено 12 г натриевой соли сульфированного касторового масла. Полученная смесь нагревается в атмосфере азота до  $45^\circ$  в течение 24 час. при непрерывном перемешивании. Затем реакционный продукт разбавляется равным количеством воды, не вошедший в реакцию мономер отгоняется с паром и сополимер осаждается при добавлении 20 г 10%-го раствора сернокислого алюминия.

Количество персульфата может варьировать от 0.1 до 4.0% по расчету на общее количество мономеров. В качестве эмульгаторов могут также применяться соли щелочных металлов различных сульфокислот в количестве 0.2—5.0% по весу водной среды, а отношение водной к неводной фазе может колебаться в пределах от 4 : 1 до 1 : 1. Однородные по химическому составу сополимеры винилацетата и акрилонитрила могут быть получены (Амер. п. 2559154) при предварительном смешении мономеров и введении их в водную среду со скоростью, которая позволяет поддерживать постоянную температуру реакции при нагревании реакционной смеси под обратным холодильником. Непрерывное добавление перекисного инициатора и эмульгатора облегчает проведение реакции при постоянных условиях.

\* М. Поляков, Т. Корниенко, ЖФХ, 25, 1407 (1951).

Эмульсионная сополимеризация акрилонитрила с винилацетатом и другими сложными виниловыми эфирами (Амер. п. 2635090) в присутствии меркаптомонокарбоновых кислот, их эфиров или водорастворимых солей (0.3 вес.%) приводит к образованию бесцветных сополимеров со специфической вязкостью 0.2—0.4. Например, изготавлиется два раствора: а) 427.5 г акрилонитрила, 22.5 г винилацетата и 1.08 г этилового эфира тиогликолевой кислоты; б) 4.5 г  $K_2S_2O_8$  в 150 мл воды. Эти растворы одно-

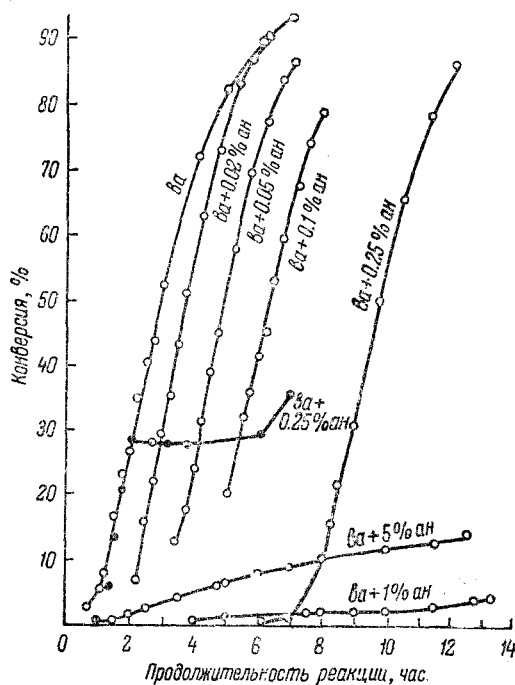


Рис. 88. Действие небольшого количества акрилонитрила (ан) на полимеризацию винилацетата (ва) в эмульсии (черные точки получены при добавлении 0.25% акрилонитрила к поливинилацетату, полимеризованному в эмульсии).

временно и постепенно в течение 2 час. добавляются к 750 мл воды, содержащих 0.45 г натриевой соли кислот махогана (mahogany acids) при 80°. Затем реакционная смесь нагревается под обратным холодильником в течение 30 мин. и подвергается отгонке с паром. Полученный сополимер с выходом 98% имеет специфическую вязкость 0.35—0.45 (0.1%-й раствор в  $HCONH_2$ ). Сополимеризация винилацетата и акрилонитрила может также вестись в среде общего растворителя (Канад. п. 489959), в присутствии инициатора полимеризации при нагревании и непрерывном возврате флегмы. К раствору непрерывно добавляется смесь мономеров до тех пор, пока не образуется нужное количество сополимера. Скорость подачи смеси мономеров регулируется в зависимости от температуры и флегмы так, чтобы обеспечить постоянство этих параметров.

Сополимеризация винилацетата и акрилонитрила отличается интересной особенностью. Было сделано наблюдение, что смеси

приблизительно равных весовых количеств обоих мономеров сополимеризуются легко, тогда как смеси, содержащие незначительное количество акрилонитрила, в аналогичных условиях не полимеризуются. Исследование влияния содержания акрилонитрила на течение процесса сополимеризации\* показало, что акрилонитрил замедляет полимеризацию смеси мономеров, но что это замедляющее действие увеличивается по мере уменьшения содержания акрилонитрила в смеси мономеров до ~ 1% (по отношению к винилацетату). Это увеличение ингибирующего воздействия с уменьшением концентрации акрилонитрила находится в противоречии с поведением обычных ингибиторов. Сополимеризация винилацетата и акрилонитрила осуществлялась в эмульсии и в растворе. Эмульсионная сопо-

\* Conn, Neher, J. Polymer Sci., 5, 355 (1950).

лимеризация проводилась в трехлитровой колбе, в которой нагревалось 825 мл дистиллированной воды, 36 г тритона 720 и 36 г 25%-го водного раствора натриевой соли  $\alpha$ -гидроокиси октадекансульфокислоты. Раствор освобождался от воздуха при помощи пропускания азота в течение 15 мин. в нагретую до  $95^\circ$  смесь при перемешивании. Затем раствор охлаждался. При температуре  $63^\circ$  было добавлено 3 г персульфата аммония и 600 г мономеров. Эмульсия держалась при температуре  $50 \pm 0.5^\circ$  при пропускании азота. Из реакционной смеси брались образцы, из которых полимер осаждался при добавлении метанола. Непрореагировавший мономер и метанол удалялись отгонкой с паром при добавке веществ, уменьшающих образование пены. Полимер промывался водой и сушился при температуре  $70^\circ$ .

Полимеризация в растворе проводилась в среде дихлорэтлена. Смесь из 600 г винилацетата и акрилонитрила и 900 г дихлорэтлена нагревалась до  $70^\circ$  под обратным холодильником при пропускании азота. Затем добавлялась перекись бензоила (1.5 г). В дальнейшем полимер обрабатывался так же, как и при эмульсионной сополимеризации.

Ингибирующее действие небольших количеств акрилонитрила на полимеризацию винилацетата показано на рис. 88. Чистый винилацетат в условиях опытов легко полимеризуется после индукционного периода, продолжающегося около часа. Добавление 0.02, 0.05, 0.1 и 0.25 вес. % акрилонитрила к винилацетату увеличивало период индукции до 2, 3, 4 и 7 час. соответственно. В каждом из этих опытов после периода индукции полимеризация протекала с нормальной скоростью. В одном опыте 0.25% акрилонитрила было добавлено к полимеризующемуся в эмульсии чистому винилацетату при конверсии 28%, — полимеризация немедленно останавливалась. При введении 1% акрилонитрила в винилацетат в течение первых 13 час. заподимеризовалось только 5% мономера. Введение до 5% акрилонитрила уже значительно увеличивало скорость полимеризации, хотя конверсия была еще значительно меньше конверсии при полимеризации одного винилацетата. При дальнейшем увеличении количества акрилонитрила скорость конверсии увеличивается до содержания 50% акрилонитрила, причем реакция почти достигает скорости полимеризации чистого винилацетата (рис. 89). Изменение состава полимера в зависимости от величины конверсии при сополимеризации винилацетата с акрилонитрилом представлено на рис. 90.

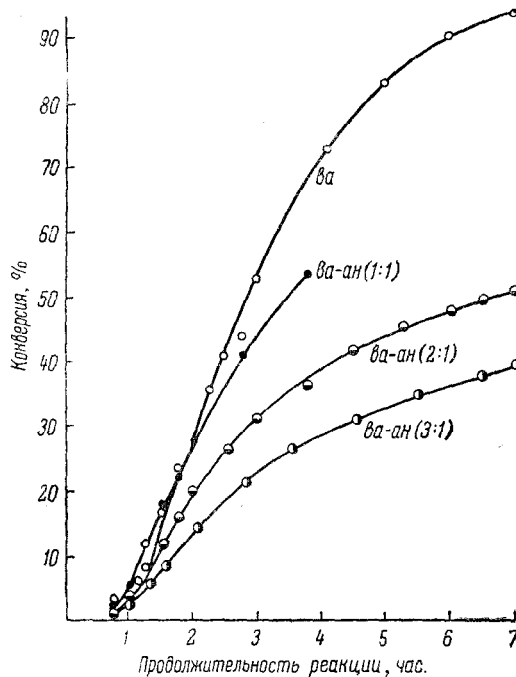


Рис. 89. Полимеризация винилацетата (ва) в эмульсии с большим количеством акрилонитрила (ан).

Введение в реакцию ацетонитрила вместо акрилонитрила не оказывало никакого ингибирующего действия.

В эмульсии акрилонитрил полимеризовался значительно быстрее винилацетата в отличие от сополимеризации в растворителе (сополимеры, полученные при низкой степени конверсии эмульсии, богаче нитрилом, чем сополимеры, полученные при той же степени конверсии в растворе). Это обстоятельство, возможно, объясняется тем, что акрилонитрил значительно более растворим

в воде, чем винилацетат.

Таким образом, небольшое количество акрилонитрила ингибирует эмульсионную полимеризацию винилацетата. Большие количества только замедляют реакцию, и в этом случае замедляющее действие обратно пропорционально количеству введенного в реакцию акрилонитрила. При содержании акрилонитрила 40—50% смесь мономеров полимеризуется почти с такой же скоростью, как и чистый винилацетат. При полимеризации в растворе замедляющее действие небольших количеств акрилонитрила обратно пропорционально содержанию акрилонитрила в смеси. При эмульсионной полимеризации с увеличением содержания акрилонитрила увеличивается скорость полимеризации как акрилонитрила, так и винилацетата.

В растворе скорость поли-

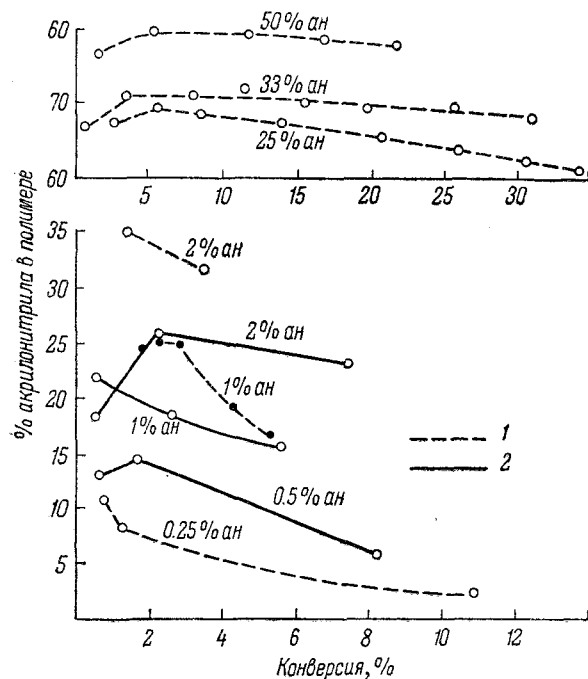


Рис. 90. Изменение состава полимера в зависимости от глубины сополимеризации смесей винилацетата и акрилонитрила (ан) в эмульсии и растворе.

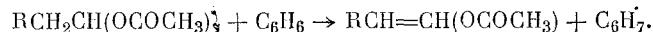
1 — полимеризация в эмульсии; 2 — полимеризация в растворе.

меризации обоих мономеров замедляется с повышением содержания акрилонитрила.

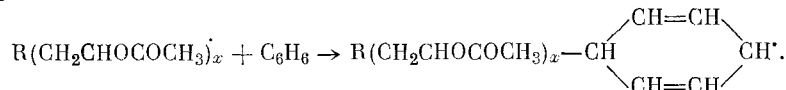
Исследование ингибирующего воздействия других мономеров в сополимеризации их с винилацетатом показало, что акриламид, метакриламид, этилметакрилат, метакрилонитрил ингибируют полимеризацию винилацетата. Степень ингибирования при этом прямо пропорциональна количеству присутствующего в смеси с винилацетатом мономера, причем метакрилонитрил и метакриламид являются сильными, а этилметакрилат и акриламид умеренно действующими ингибиторами.

**Сополимеризация винилацетата с бензолом.** Как известно, полимеризация винилацетата замедляется во всех ароматических растворителях, включая такие, которые не содержат активных боковых групп, например хлорбензол, бензол, а также этиловый эфир бензойной кислоты. Это замедление объясняется передачей цепи. При полимеризации в бензоле передача через фенильный радикал представляется маловероятной,

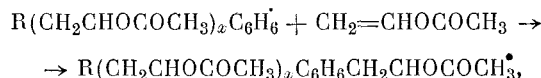
так как этот радикал слишком реакционноспособен. Более вероятным является предположение об отдаче водорода бензолу с образованием малореакционноспособного циклогексадиенилового радикала (значительно менее активного, чем радикал винилацетата):



Однако изучение кинетики реакции не дает возможности принять и это объяснение явления замедления реакции полимеризации винилацетата в бензоле. Константа переноса цепи является слишком низкой для того, чтобы можно было объяснить процесс замедления по этой схеме. Штокмайер \* провел полимеризацию винилацетата в бензоле при 60°, применяя специально очищенные материалы и измеряя скорость полимеризации и молекулярные веса получаемых полимеров. На основании измерения молекулярных весов была определена константа переноса цепи  $C = 2.1 \times 10^{-4}$ , тогда как для того чтобы объяснить наблюдаемые величины скорости полимеризации, константа переноса должна бы иметь величину  $C = 2.5 (\pm 0.5) \times 10^{-3}$ . Исходя из этого, было предположено, что существует реакция, которая может замедлить полимеризацию без уменьшения молекулярного веса полимера. Такой реакцией может являться



Эта реакция объясняет замедление полимеризации так же, как и образование циклогексадиенилового радикала, и если образующийся радикал может присоединиться к мономеру



то могут быть объяснены все полученные экспериментальные данные. Правильность выдвинутого предположения была доказана путем полимеризации винилацетата (проведенной при 60°) в присутствии бензола, меченного  $\text{C}^{14}$ , при молярном соотношении бензола к винилацетату 10.9 : 1. Полученный полимер содержал радиоактивный углерод, который не мог быть удален ни повторным переосаждением, ни разбавлением раствора обычным бензолом, с последующим выпариванием, причем молярное отношение бензола к винилацетату в полимере оставалось равным  $0.029 \pm 0.005$ . На основании этой цифры соотношение удельной скорости реакции присоединения радикала винилацетата к бензолу к скорости реакции нормального роста цепи было равно  $2.7 (\pm 0.5) \times 10^{-3}$ , что находится в полном согласии с кинетическими данными. Степень полимеризации радиоактивного сополимера (определенная вискозиметрически) была около 700, так что на среднюю молекулу сополимера приходилось 20 бензольных остатков. Эти остатки должны были содержаться в цепи сополимера в виде орто- или паразамещенных циклогексадиенов. Однако двойные связи в сополимерах не были обнаружены, по-видимому вследствие быстрого окисления атмосферным кислородом во время растворения и осаждения сополимера.

\* Stockmayer, J. Am. Chem. Soc., 75, 2278 (1953).



Присоединение свободного радикала к ароматическим ядрам было установлено и ранее \* и привлекалось, в частности, для объяснения желатинирования винилбензоата при полимеризации (см. ниже).

**Сополимеризация винилацетата с этиленом.** Сополимеры винилацетата и этилена легко образуются. Сополимеризация может осуществляться в водной эмульсии с перекисью бензоила в качестве инициатора. Реакция ведется при температуре  $85^{\circ}$  и давлении 900 ат при введении в сополимеризацию небольшого количества винилацетата по отношению к этилену. Такие сополимеры, содержащие 0.25—6 мол. % винилацетата, образуют пленки, более прочные на разрыв, чем чисто полиэтиленовые (Брит. п. 579881).

При введении в сополимеризацию большого количества винилацетата рекомендуется вести эмульсионную сополимеризацию в присутствии персульфата в качестве инициатора. Например, в реактор загружается 30 г винилацетата, 150 мл дистиллированной воды, 0.5 г персульфата натрия, 9 г 32%-го раствора натриевой соли сульфированных углеводов ( $\sim C_{12}$ ) и 3 г буры. Затем в реактор под давлением подается этилен, содержащий небольшое количество кислорода (0.00015 г). Реакция происходит при  $70^{\circ}$  и давлении 900—1000 ат. Через 11 час. образуется 60 г сополимера, содержащего около 50% винилацетата.

При тщательной регулировке содержания в реакционной смеси молекулярного кислорода сополимеризация может быть проведена при меньшей температуре и давлении (Брит. п. 579881). Были предложены также непрерывные эмульсионные процессы (Амер. п. 2449489, 2434179, 2534079). Сополимер с большим избытком винилацетата, содержащий только 1 мол. этилена на 28 мол. винилацетата, был получен путем эмульсионной полимеризации при температуре  $60^{\circ}$  и давлении 7 ат.

Непрерывный способ сополимеризации этилена и винилацетата (Амер. п. 2703794) осуществляется, например, при введении в реакционную зону при  $30-90^{\circ}$  и давлении до 1500 ат смеси, содержащей 1—30 мол. этилена, 1 мол. винилацетата, 0.5—10.0 ч. воды (на одну часть смеси мономеров), 0.1—0.5 ч. третичного бутилового спирта (на одну часть воды), эмульгатор, восстановитель и перекисный инициатор. Полученный сополимер непрерывно удаляется.

Получаемые при эмульсионном процессе с персульфатом сополимеры винилацетата и этилена выделяются путем коагуляции.

Свойства сополимеров варьируют в широких пределах в зависимости от соотношения винилацетата и этилена в составе сополимера и молекулярного веса. Сополимеры с небольшим содержанием винилацетата приближаются по своим свойствам к полиэтилену и являются пленкообразующими материалами. Сополимеры с преобладанием винилацетата представляют собой бесцветные прозрачные продукты от эластомеров до липких и даже жидких при обычной температуре. Жидкие сополимеры (Канад. п. 505689; Амер. п. 2657188) содержат 62—75% связанного винилацетата и имеют средний молекулярный вес 500—1200.

Сополимеризация винилацетата с этиленом в особых условиях \*\* приводит к образованию привитых сополимеров, которые будут рассматриваться ниже.

\* Hey, Waters, Chem. Revs., 21, 169 (1937).

\*\* Poland, Richards, J. Polymer Sci., 9, 61 (1952).

Имеются указания \* на получение сополимеров винилацетата и этилена в присутствии трибутилбора. Реакция проводилась во вращающемся автоклаве, в который загружался толуол (100 мл), 1.72 г трибутилбора и 0.164 мол. винилацетата, затем в автоклав компримировался этилен до давления 100 ат. Реакция велась при температуре  $50^{\circ}$  в течение 2 час. Реакционная смесь разбавлялась метанолом (150—250 мл). Растворители и не вошедший в реакцию мономер отгонялись с паром. Высушенный полимер растворялся в дихлорэтаноле и осаждался при выливании раствора (2.5%-го) по каплям при размешивании в десятикратный объем метанола.

Получался с небольшим выходом сополимер, содержащий 93.2 мол. % этилена и 6.8 мол. % винилацетата.

Аналогично сополимеризации винилацетата с этиленом может быть осуществлена его сополимеризация с пропиленом и изобутиленом. Так (Амер. п. 2531193), сополимер винилацетата с изобутиленом (5—10%), бесцветный и обладающий гибкостью, получался при эмульсионной сополимеризации в присутствии персульфата аммония, гексадецилсульфоната натрия и двууглекислой соды при температуре  $25^{\circ}$  в отсутствие воздуха.

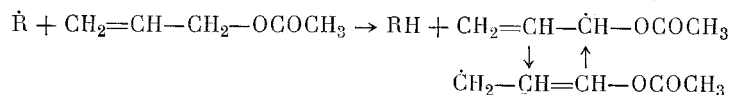
Сополимеры винилацетата с такими моноолефинами, как 1-октилен или 1-додецилен (Амер. п. 2668809), получают следующим образом: 200 мл смеси, состоящей из 8 ч. метанола, 2 ч. винилацетата, 1% олефина (по весу винилацетата) и 0.4% перекиси бензоила, нагреваются при температуре  $58-64^{\circ}$  до тех пор, пока концентрация полимера не достигнет 35—40%. Затем добавляется аналогичная смесь со скоростью 8 мл/мин. в течение 280 мин.

**Сополимеризация винилацетата и ацетилена** (Амер. п. 2617789). Этот процесс приводит к образованию вязких, высыхающих на воздухе маслообразных сополимеров, содержащих от 15 до 50 мол. % ацетилена. Сополимеризация осуществляется, например, следующим образом: 50 г винилацетата, 60 г бензола и 3 г дитретичной бутилперекиси загружаются в стальную трубку. Воздух из трубки вытесняется азотом, трубка охлаждается в смеси ацетона и твердой углекислоты и вакуумируется. Затем в трубку компримируется 30 г ацетилена и реакция ведется при температуре  $130^{\circ}$  и давлении 900 ат в течение 19 час., после чего растворитель удаляется отгонкой с паром. После высушивания при  $50^{\circ}$  в атмосфере азота получается вязкий сополимер с йодным числом 118.1—118.8, растворимый в ксилоле и образующий пленку, высыхающую на воздухе (в присутствии кобальтового сиккатива) в течение 15 час.

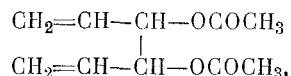
**Сополимеризация винилацетата с аллильными производными.** При рассмотрении вопросов сополимеризации сложных виниловых эфиров с аллильными производными следует иметь в виду некоторые особенности полимеризации аллильных соединений. При полимеризации в блоке чистого аллилацетата с 6% перекиси бензоила (по определению содержания связанного инициатора) было замечено, что приблизительно 23% полимерных молекул иницированы переносом цепи. Цепь, по-видимому, обрывается при столкновении радикала с мономером, что является заключением, поскольку радикалы чаще уничтожаются при столкновении

\* Г. Колесников, Т. Соболева, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 242 (1963).

друг с другом.\* Это явление было названо «деструктивным переносом цепи». Вероятная схема полимеризации представляется в следующем виде



В возникающем таким образом ацетоксиаллил-радикале возможны перемещение двойной связи, вследствие которого этот радикал очень устойчив. Исходя из приведенной схемы, можно предположить образование димера



который и был изолирован.

При полимеризации аллилацетата в эмульсии\*\* наблюдались те же закономерности и были получены полимеры той же степени полимеризации (13—14), как и при полимеризации в блоке. Достаточная ясность в вопросе о механизме полимеризации аллилацетата была внесена\*\*\* при изучении меченного дейтерием мономера:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CD}_2-\text{OCOSCH}_3$ . Если перенос цепи происходит через дейтерий, то можно ожидать замедления этой реакции и образования более длинных цепей полимера (вследствие меньшей подвижности дейтерия). Эти соображения подтвердились при исследовании. Степень полимеризации в этом случае увеличилась в 2 раза, а скорость полимеризации уменьшилась. При изучении сополимеризации с малеиновым ангидридом было установлено, что аллиловый радикал со своим мономером реагирует очень медленно, а с чужим легко.

О сополимеризации винилацетата с аллилхлоридом упоминалось выше. Винилацетат сополимеризуется также с рядом других аллильных производных. Сополимеризация со сложными аллиловыми эфирами осуществляется, например, следующим образом (Амер. п. 2356874): раствор, состоящий из 86 г винилацетата, 50 г аллилацетата, 55 г бутилацетата и 0.8 г перекиси ацетила, нагревается под обратным холодильником в течение 13 час. Температура постепенно повышается от 93 до 107°, вязкость раствора возрастает.

Образовавшийся сополимер изолируется путем отгонки с паром летучих частей из реакционной массы. Получается прозрачный сополимер с выходом 74%, размягчающийся при 60° и растворимый в обычных органических растворителях (кроме алифатических углеводородов). Сополимер состоит из 33 вес.% аллилацетата и 67% винилацетата. По другому примеру, 86 г винилацетата сополимеризуется с 78 г аллилкапроната в смеси с 41 г толуола в присутствии 4.9 г перекиси бензоила. Раствор нагревается в течение 3 час. под обратным холодильником при постепенном подъеме температуры от 79 до 100°. Растворитель и непрореагировавшие мономеры отгоняются с паром. Получается сополимер с выходом 80%, представляющий собой светло-желтую, мягкую, липкую смолу, растворяющуюся в обычных растворителях. Аналогичным образом осуществляется сополимеризация винилацетата с другими аллиловыми эфирами.

\* Bartlett, Altschul, J. Am. Chem. Soc., 67, 816 (1945).

\*\* Bartlett, Nozaki, J. Polymer Sci., 3, 216 (1948).

\*\*\* Bartlett, J. Am. Chem. Soc., 75, 91 (1953).

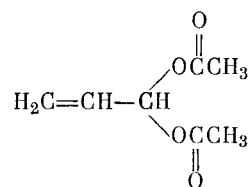
Сополимеры винилацетата с аллил- или метиллацетамидом (Амер. п. 2592218) получают при нагревании при 65° в течение 114 час. смеси 172 г винилацетата, 100 г аллилацетамида и 13.5 г перекиси бензоила. Вязкий продукт сополимеризации растворяется в ацетоне, осаждается пентаном и высушивается. Получается 152 г сухого сополимера. Описано также получение сополимера винилацетата с диаллиловым эфиром янтарной кислоты.\*

Сополимеры винилацетата с длинноцепными ненасыщенными эфирами (Амер. п. 2516923). Они получают в присутствии органических перекисей. В качестве длинноцепного ненасыщенного эфира могут быть применены: аллил-9,10(10,9)-аллоксигидроксистеарат (полученный при реакции аллилового спирта с 9,10-эпоксистеариновой кислотой); β-хлораллил-9,10(10,9)-β-хлороаллоксигидроксистеарат и др. Ненасыщенные гидроксифиры, такие, как 2-аллокси-2-фенилэтанол, 1-аллокси-2-пропанол, 1-аллокси-3-хлоро-2-пропанол, сополимеризуются с винилацетатом, образуя растворимые сополимеры.\*\*

Гидроксифиры получают реакцией окисей олефинов с аллиловым спиртом, алкил- или галоидозамещенным аллиловым спиртом, кротоновым спиртом или метилвинилкарбинолом.

Сополимеры винилацетата с аллилоксиуксусной кислотой (Амер. п. 2607760) получают при блочной сополимеризации в присутствии перекисного инициатора. Аллилоксиуксусная кислота применяется в количестве от 1 до 75% (по весу). Например 200 г винилацетата, 200 г аллилоксиуксусной кислоты и 20 г перекиси бензоила нагревают в течение 2 час. при температуре 67—89°. Полученный сополимер (конверсия 68.2%) промывается водой и высушивается в вакууме на паровой бане. Сополимер представляет собой вязкую смолу светло-желтого цвета, легко растворимую в ацетоне с кислотным числом 226.8. Вязкость 50%-го раствора сополимера при 25° около 0.5 пуаз. Для хорошей растворимости в щелочи сополимер должен содержать не меньше 30% аллилоксиуксусной кислоты.

Сополимеры винилацетата с аллилидендиацетатом. Сополимеризация винилацетата с аллилидендиацетатом может быть легко осуществлена в присутствии перекиси бензоила в блоке, эмульсии или суспензии.\*\*\* Аллилидендиацетат



получается путем реакции акролеина с уксусным ангидридом в присутствии небольшого количества серной кислоты в качестве катализатора.\*\*\*\* Аллилидендиацетат обладает очень малой полимеризационной способностью, однако сополимеризация его идет легко (смесь 10 мол. винилацетата и 1 мол. аллилидендиацетата через несколько часов образует

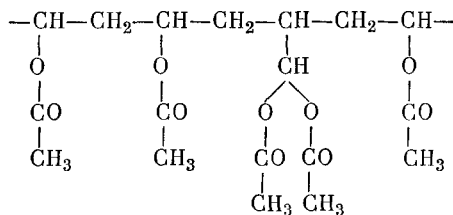
\* Garvey и др., Ind. Eng. Chem., 33, 1060 (1941).

\*\* Swern и др., Official Gaz., 662, 1185 (1952).

\*\*\* Izard, Ind. Eng. Chem., 42, 2108 (1950).

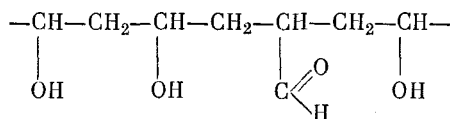
\*\*\*\* Hubner, Genthner, Ann., 114, 47 (1860).

сополимер с выходом 95%) с образованием сополимера следующей вероятной структуры:



Вследствие способности аллилидендиацетата к передаче цепи сополимеры получают меньшего молекулярного веса, чем в случае полимеризации чистого винилацетата.

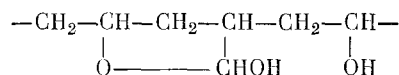
Суспензионная (бисерная) сополимеризация винилацетата и аллилидендиацетата может быть осуществлена следующим образом: смесь 850 г винилацетата, 160 г аллилидендиацетата, 1800 г воды, 2 г бикарбоната натрия и 1 г поливинилового спирта (с остаточным содержанием 11% ацетильных групп) нагревается под обратным холодильником в течение 5 мин. для удаления воздуха из системы, после чего добавляется 1 г перекиси бензоила и смесь нагревается до 90° при перемешивании в течение 8 час. Затем продукт реакции охлаждается при размешивании до комнатной температуры. Осевший сополимер промывается декантацией и высушивается. Выход сополимера 990 г. Соплимеры растворимы в обычных растворителях для поливинилацетата и обладают сходными с ними свойствами. Эти сополимеры представляют собой интерес в связи с получаемыми из них продуктами превращения. При алкоголизе сополимеров при pH около 11—12 в результате бурно протекающей реакции из раствора в метаноле осаждается сополимер вероятного строения



содержащий в цепи сополимера гидроксильные и альдегидные группы. Алкоголиз сополимера, приготовленного как описано выше, осуществляется следующим образом: 1000 г сополимера растворяются при 60° в 2000 мл метанола. К этому раствору добавляется по частям 40 г NaOH в 360 г метанола. После прибавления около половины всей щелочи pH не должно быть выше 7.0—8.0, что указывает на быстрое омыление некоторых компонентов сополимера (аллилидендиацетатных звеньев). При дальнейшем добавлении щелочи pH повышается до 9.0—10.0, и через 15 мин. (при 55°) раствор мутнеет и, наконец, расслаивается при выделении твердого полимера. Для завершения алкоголиза нагревание при 55° продолжается в течение 2 час. при поддержании pH около 10.0 периодической добавкой щелочи. Выпавший продукт отфильтровывается, тщательно промывается и высушивается на воздухе. Выход 476 г.

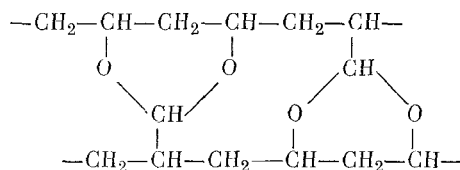
Продукт алкоголиза легко растворим в воде, если отношение альдегидных групп к спиртовым составляет не больше чем 1 : 5. При более высоком отношении продукт растворяется в смеси спирта и воды. Высушенные полимеры теряют способность легко растворяться в холодной воде, но растворяются в горячей воде.

Автор предлагает формулу, в которой полученный сополимер, возможно, существует в отсутствие воды или в метанольной суспензии



Было показано, что эти содержащие альдегидные группы сополимеры имеют нормальную карбонильную реактивность альдегидов и могут образовывать оксимы с гидроксиламином и гидразоны с фенолгидразином. Обработка сополимеров кислотой или нагревание при высокой температуре вызывает реакцию между двумя видами содержащихся в сополимере реактивных групп с получением нерастворимого продукта.

В работе приводится ряд возможных структурных формул нерастворимого полимера, образующегося при возникновении поперечных связей. Наиболее простой схемой образования поперечных связей является следующая:



в которой ацетальное звено образуется реакцией двух соседних гидроксильных групп из одной цепи с альдегидной группой соседней цепи.

Сополимеры предлагаются для нанесения в водном растворе на ткань, бумагу и др. с последующим переводом нанесенного покрытия в нерастворимое состояние путем нагревания.

**Сополимеризация винилацетата с циклическим дисульфидом.** Дисульфиды имеют высокую реактивность в свободнорадикальной полимеризации винилацетата по сравнению с моносulfидами, что было установлено при изучении переноса цепей. Для константы переноса были получены при температуре 60° следующие величины: для ди-н-бутилсulfида 0.026, для ди-н-бутилдисульфиды 1.0 и для диэтилдитиогликолята 1.5. Эти цифры характеризуются наклоном кривых зависимости средней степени полимеризации  $p_n^{-1}$  от молярного соотношения  $\frac{S}{M}$  агента переноса к мономеру, при низкой степени конверсии, иницированной перекисью бензоила или динитрилом азонизомасляной кислоты.\* Следует отметить, что дисульфиды вызывают значительное уменьшение скорости полимеризации. Реакция передачи цепи дисульфидом может быть представлена следующим образом:  $R'M_n + RSSR \rightarrow R'M_nSR + RS\cdot$ . Если эта реакция правильно отражает процесс переноса, то циклический дисульфид должен сополимеризоваться с виниловым мономером по схеме  $R'M_n + \text{S} \rightarrow R'M_nSRS\cdot$ .



Образовавшийся радикал достаточно реакционноспособен для того, чтобы продолжить цепь  $R'M_nSRS\cdot + M \rightarrow R'M_nSRSM\cdot$  и т. д. Проведенные в этом направлении исследования\*\* показали, что реакция дей-

\* Mayo, J. Am. Chem. Soc., 65, 2324 (1943).

\*\* Stockmayer, Howard, Clarke, J. Am. Chem. Soc., 75, 1756 (1953).

ствительно протекает указанным образом. Для сополимеризации был применен циклический дисульфид.

Сополимеризация осуществлялась при 60° в блоке при различном количестве введенного в реакцию дисульфида. Результаты опытов приведены в табл. 157.

Таблица 157

Полимеризация \* винилацетата в присутствии  
циклического дисульфида  $\text{—SC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{S—}$   
при температуре 60°

| $\frac{S}{M}$ | $[\eta]$ ** | $P_n$ | S, %*** |
|---------------|-------------|-------|---------|
| 0             | 1.24        | 2200  | —       |
| 0.01          | 0.31        | 310   | —       |
| 0.023         | 0.26        | 250   | —       |
| 0.035         | 0.15        | 110   | —       |
| 0.045         | 0.12        | 90    | 7.07    |

Кажущаяся константа переноса, вычисленная графически из зависимости средней степени полимеризации  $P_n^{-1}$  от молярного соотношения дисульфида к винилацетату, равна 0.25. Однако высокое содержание серы (7.07%) последнего приведенного в табл. 157 сополимера соответствует молярному соотношению дисульфида к винилацетату в сополимере 0.11, поэтому действительная константа переноса  $\approx 2.5$ . Так как средняя степень полимеризации для этого образца была равна  $\sim 90$ , то на молекулу сополимера содержится около 9 дисульфидных единиц. Предполагается, что эта реакция может быть применена для получения блочных сополимеров с дисульфидами.

Из других содержащих серу сополимеров винилацетата следует указать на сополимеры с бутилвинилсульфонатом,\*\*\*\* получение которых рассматривается как начало будущего применения серы в полимерах. Бутилвинилсульфонат по реактивности является сравнимым с винилацетатом и хлорвинилом. Была также отмечена его способность к чередованию при сополимеризации с винилацетатом.

**Азотсодержащие сополимеры винилацетата.** Винилацетат способен к сополимеризации с различными содержащими азот ненасыщенными мономерами (кроме упомянутых выше сополимеров с акрилонитрилами и амидами). Сополимеры винилацетата (а также пропионата, бутирата, стеарата, винилкродоната) с N,N-дизамещенными аминами с одной двойной связью получают путем полимеризации в растворителе (бензол, толуол, ксилол, диоксан, метилизобутилкетон) в присутствии инициаторов радикальной полимеризации (Амер. п. 2623221). Реакционная смесь охлаждается до 0° и после пропускания азота, свободного от кислорода, нагревается под давлением при температуре 60—125°. Сополимер изолируется путем осаждения нерастворителем или отгонкой летучих частей. Например, смесь 760 г винилацетата, 40 г  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , 16 г динитрила азо-

\* Инициатор  $5 \times 10^{-3}$  м. динитрила азоизомасляной кислоты.

\*\* Характеристическая вязкость при низкой конверсии полимера в ацетоне при температуре 25°.

\*\*\* Вес. % серы в полимере.

\*\*\*\* Overberger и др., J. Am. Chem. Soc., 72, 4864 (1950).

изомасляной кислоты и 800 г третичного бутилового спирта продувается в реакторе азотом, свободным от кислорода, при охлаждении (ацетон+твердая углекислота). Затем смесь нагревается в течение 8 час. при температуре 80° при перемешивании, после чего охлаждается до комнатной температуры. Растворитель и не вошедшие в реакцию мономеры отгоняются в вакууме. Получается 640 г твердого светло-коричневого сополимера, растворимого в разбавленной уксусной кислоте, с характеристической вязкостью 0.21 (0.5%-й раствор в  $\text{CHCl}_3$  при 25°). Аналогичным образом получают сополимеры винилацетата с N,N-диметил-(2-винилоксиэтил)-амином, N,N-диметил-2,3-бутадиениламином, N,N-диметил-метилалил-амином.

Все эти сополимеры характеризуются тем, что они имеют главную цепь, состоящую только из атомов углерода, а боковые заместители представляют собой ацилокси- или оксигруппы, или не содержащие амидного азота алифатические или циклоалифатические остатки, включающие третичную аминогруппу, причем атом, примыкающий к цепи главных валентностей, соединен с другими атомами только ординарными связями, а атом углерода, связанный с третичной аминогруппой, соединен только с одним атомом углерода.

Винилацетат сополимеризуется с 2-винилбензими́дом (Амер. п. 2606175), получаемым из 2(2-хлорэтил)-бензи́мида путем отщепления  $\text{HCl}$ . Соплимеры винилацетата и аллилкарбанилатов (формулы  $\text{R}'\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCO}_2\text{CH}_2\text{CRCH}_2$ , где R и R'...H,  $\text{CH}_3$  или Cl) могут получаться в эмульсии. Например, 2000 г воды, 5 г натриевой соли бис-(2-этилгексил)-сульфосукцината и 3 г  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  смешиваются при нагревании до 70°. Затем в полученный раствор постепенно, в течение 3 час., вводится при температуре 70° смесь из 900 г винилацетата и 100 г аллилкарбанилата. Непрореагировавшие мономеры отгоняются с паром, эмульсия осаждается путем замораживания, сополимер отфильтровывается, промывается и высушивается. Соплимер отличается большим сопротивлением разрыву и в особенности изгибу, чем поливинилацетат. Принципиальный интерес представляют сополимеры винилацетата (10—40 вес.%) и N-винилпирролидона (Амер. п. 2667473), отличающиеся (в зависимости от содержания винилацетата) растворимостью как в органических растворителях, так и в воде.

Сополимеризация винилацетата и винилпиридина была осуществлена Алфреем и другими\* при определении констант сополимеризации (наряду с 13 другими парами мономеров). Произведение  $r_1 r_2 = 0$  указывает на склонность мономеров к правильному чередованию.

Таким образом, по сополимеризации винилацетата с азотсодержащими ненасыщенными мономерами имеются лишь отрывочные, главным образом патентные сообщения. Более подробному исследованию была подвергнута Ушаковым и Николаевым сополимеризация винилацетата (а также винилформиата, винилпропионата и винилбутирата) с винилкарбазолом.\*\* Опыты сополимеризации проводились в блоке в запаянных ампулах емкостью 5 мл в атмосфере воздуха при температуре 100°, в присутствии 0.5% перекиси бензоила. Винилкарбазол очищался трехкратной перекристаллизацией из метанола и последующей (четвертой) перекристаллизацией из винилацетата и представлял собой белый кристал-

\* Alfreu и др., J. Polymer Sci., 5, 719 (1950).

\*\* С. Ушаков, А. Николаев, Изв. АН СССР, ОХН, сообщение I, № 1, 83 (1956); сообщение II, № 2, 226 (1956).



лический порошок с температурой плавления  $64^\circ$  (бромное число: найденное 82.4, рассчитанное 82.8; содержание азота: найденное 7.22%, рассчитанное 7.25%). Продолжительность реакции составляла 9 час.

По окончании опытов содержимое ампул растворялось в бензоле и сополимеры осаждались при выливании раствора в петролейный эфир. Дважды переосажденный указанным образом сополимер промывался на взвешенном фильтре петролейным эфиром и высушивался в вакууме при  $60^\circ$ . Соплимеры анализировались на содержание азота по микрометоду Кьельдаля. Состав сополимеров рассчитывался исходя из содержания азота. Результаты опытов приведены в табл. 158.

Таблица 158

Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси винилацетата ( $M_1$ ) и винилкарбазола ( $M_2$ )

| Взито мономеров,<br>в мол. $\times 10^2$ |        | Моляр-<br>ное со-<br>отно-<br>шение<br>$\frac{M_1^0}{M_2^0}$ | Темпе-<br>ратура<br>поли-<br>меров,<br>$^\circ\text{C}$ | Выход сополи-<br>мера |       | Содер-<br>жание<br>азота<br>в со-<br>поли-<br>мере,<br>% | Со- став сополи-<br>мера, мол. $\times 10^2$ |         | Непрореагиро-<br>вало мономера,<br>в мол. $\times 10^2$ |        |
|--|--------|--|---|-----------------------|-------|--|--|---------|---|--------|
| $M_1$                                    | $M_2$  |  |   | в г                   | в %   |  | $M_1^1$                                      | $M_2^1$ | $M_1$   | $M_2$  |
| 1.8219                                   | 0.2263 | 8.05   | 100   | 0.1000                | 4.98  | 4.17   | 0.0494                                       | 0.0298  | 1.7725  | 0.1965 |
| 1.3375                                   | 0.4433 | 3.1  | 100   | 0.1419                | 7.07  | 5.40   | 0.0421                                       | 0.0547  | 1.2955  | 0.3836 |
| 0.7372                                   | 0.7160 | 1.03   | 100   | 0.2948                | 14.61 | 6.38   | 0.0411                                       | 0.1343  | 0.6961  | 0.5817 |
| 1.8967                                   | 0.1897 | 10.00  | 65  | 0.0192                | 0.96  | 4.15   | 0.0095                                       | 0.0056  | 1.8872  | 0.1841 |
| 0.7583                                   | 0.7161 | 1.06   | 65  | 0.1720                | 8.45  | 6.32   | 0.0260                                       | 0.0776  | 0.7323  | 0.6385 |
| 0.4485                                   | 0.8466 | 0.53   | 65  | 0.5683                | 28.13 | 6.67   | 0.0529                                       | 0.2709  | 0.3956  | 0.5757 |

Даже небольшие добавки винилкарбазола к винилацетату сильно снижают скорость полимеризации. Выход сополимера в сравнимых условиях снижается с 65 (для винилацетата) до 5%.

На основании данных опытов, представленных в табл. 158, были определены графическим путем константы  $r_1$  и  $r_2$  (табл. 159).

Таблица 159

Влияние температуры на константы сополимеризации винилацетата ( $r_1$ ) и винилкарбазола ( $r_2$ )

| Температура,<br>$^\circ\text{C}$ | $r_1$             | $r_2$             | $r_1 r_2$ |
|----------------------------------|-------------------|-------------------|-----------|
| 100                              | $0.152 \pm 0.018$ | $3.020 \pm 0.240$ | 0.465     |
| 65                               | $0.126 \pm 0.032$ | $2.680 \pm 0.100$ | 0.338     |

Изменение температуры от  $65$  до  $100^\circ$  несколько увеличивает обе константы сополимеризации. Это показывает, что с возрастанием температуры увеличивается активность обоих мономеров к «своим» радикалам.

Расчет состава сополимеров винилацетата и винилкарбазола был произведен по методу, примененному ранее одним из авторов.\*

\* С. Ушаков, С. Миценгендлер, Б. Полякина, ЖПХ, 23, 521 (1950).

Исходными уравнениями являются уравнения Гиндина, Абкина и Медведева.\* Расчетные данные интегрального и дифференциального составов представлены на рис. 91 и 92.

Из рис. 91 и 92 видно, что при сополимеризации винилацетата и винилкарбазола состав сополимера сильно изменяется с глубиной превращения. Состав сополимеров изменяется тем меньше, чем больше в исходной смеси более активного компонента. Но даже при молярном отношении винилацетата к винилкарбазолу 1 : 4 состав сополимера начинает сильно изменяться с глубины превращения 65%. Используя диаграммы интеграль-

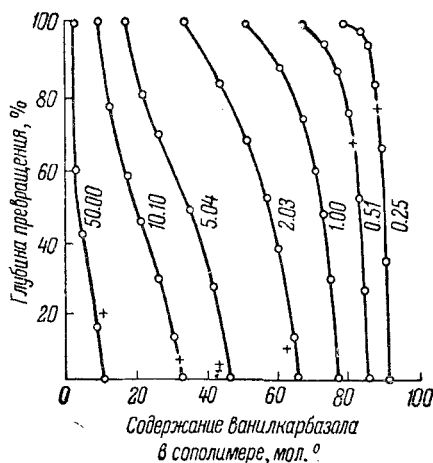


Рис. 91. Диаграмма интегрального состава сополимеров при различном составе исходных смесей и глубине превращения (цифры на кривых означают содержание винилацетата в исходной смеси в молях на 1 моль винилкарбазола).

+ — расчетные данные; ○ — экспериментальные данные.

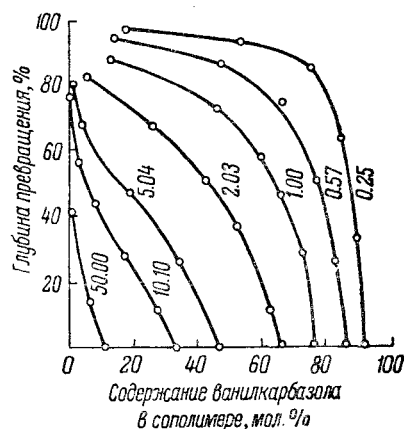


Рис. 92. Диаграмма дифференциального состава сополимеров при различном составе исходных смесей в глубине превращения.

ного и дифференциального состава для данной пары мономеров, можно найти пути получения сополимеров более однородных по составу.

Знание констант сополимеризации позволяет также рассчитать внутримолекулярное распределение мономеров в макромолекулах различного состава по формулам, предложенным Гиндиным, Абкиным и Медведевым. При значительном избытке винилацетата ( $M_1$ ) в исходной смеси (например, в 50 раз) в цепи макромолекулы преобладают связи  $M_1-M_2$ , но с увеличением содержания винилкарбазола в исходной смеси возрастает число связей  $M_2-M_2$  за счет связей  $M_1-M_1$  и при избытке его в основном преобладает связь  $M_2-M_2$ .

При молярном соотношении винилацетата и винилкарбазола 1 : 4 при неглубоком превращении связь  $M_1-M_1$  практически отсутствует. Влияние температуры на скорость совместной полимеризации винилацетата и винилкарбазола изучалось при 65, 80 и 100°. Из рис. 93 видно, что скорость сополимеризации возрастает с увеличением температуры реакции для всех исходных соотношений компонентов. Если при температурах 80—100° наблюдается сополимеризация при любом исходном

\* А. Гиндин, А. Абкин, С. Медведев, ЖФХ, 21, 1269 (1947).

соотношении мономеров, то при температуре 65° — лишь при некотором соотношении. В пределах 10—35 мол. % винилкарбазола в исходной смеси за время реакции (9 час.) при концентрации перекиси бензоила 0.5% не наблюдалось образования сополимеров. Этот результат, наблюдаемый впервые, позволяет более критически отнестись к некоторым указаниям на отсутствие сополимеризации ряда пар мономеров. При проведении сополимеризации следует учитывать исходный состав смеси, температуру и длительность процесса, концентрацию инициатора. При надлежащем учете указанных факторов и соответствующем подборе условий реакции несомненно удастся получить сополимеры из соединений, которые до сих пор считались несополимеризующимися.

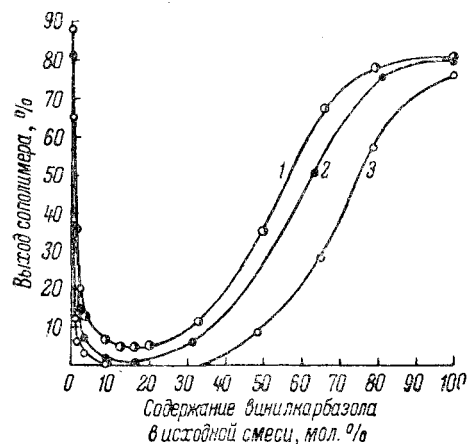


Рис. 93. Зависимость скорости сополимеризации винилацетата и винилкарбазола от температуры.

1 — 100°; 2 — 80°; 3 — 65°.

Влияние состава исходной смеси мономеров на состав сополимеров изучалось на 12 различных смесях. Все опыты проводились при температуре 100° и концентрации перекиси бензоила 0.5%. Данные опытов представлены в табл. 160.

Из табл. 160 видно, что все сополимеры обогащены винилкарбазолом по сравнению с исходной смесью, но величина обогащения снижается по мере увеличения концентрации винилкарбазола в исходной смеси. Влияние концентрации перекиси бензоила на скорость совместной поли-

Таблица 160

Влияние состава исходной смеси на состав сополимеров

| Молярное соотношение винилацетата к винилкарбазолу | Выход сополимера, % | Содержание азота в сополимере, % | Содержание винилкарбазола, мол. % |                      | $\frac{M_2^1}{M_2^0}$ |
|--|---------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------|-----------------------|
|  |                     |                                  | в исходной смеси $M_2^0$          | в сополимере $M_2^1$ |                       |
| Винилацетат  | 64.65               | —                                | —                                 | —                    | —                     |
| 100.22   | 37.66               | 0.40                             | 0.99                              | 2.58                 | 2.61                  |
| 50.00  | 20.12               | 1.41                             | 1.97                              | 9.72                 | 4.95                  |
| 30.25  | 11.87               | 2.10                             | 3.21                              | 15.38                | 4.78                  |
| 20.14  | 9.12                | 2.73                             | 4.73                              | 21.20                | 4.48                  |
| 10.10  | 6.68                | 3.85                             | 9.01                              | 33.57                | 3.73                  |
| 8.05   | 4.98                | 4.17                             | 11.37                             | 37.61                | 3.31                  |
| 5.04   | 5.09                | 4.68                             | 16.56                             | 44.85                | 2.80                  |
| 3.01   | 7.07                | 5.40                             | 24.89                             | 56.54                | 2.30                  |
| 2.03   | 10.67               | 5.80                             | 33.01                             | 64.00                | 1.94                  |
| 1.00   | 35.34               | 6.24                             | 50.50                             | 73.40                | 1.45                  |
| 0.51   | 67.48               | 6.61                             | 66.30                             | 81.82                | 1.23                  |
| 0.25   | 78.02               | 6.98                             | 79.00                             | 89.24                | 1.13                  |
| Винилкарбазол                                      | 79.90               | 7.24                             | 100.00                            | 100.00               | 1.00                  |

меризации винилацетата и винилкарбазола (рис. 94) изучалось на трех различных смесях мономеров. Все опыты проводились при температуре  $100^\circ$  и продолжительности 1 час. Концентрация перекиси изменялась от 0 до 2%. С увеличением концентрации перекиси бензоила скорость сополимеризации винилацетата и винилкарбазола возрастает и между средней скоростью процесса и корнем квадратным из исходной концентрации перекиси существует пропорциональная зависимость (средняя скорость процесса выражена в процентах превращения в час).

Растворимость сополимеров винилацетата и винилкарбазола различного состава определялась в 13 растворителях. Оказалось, что все сополимеры растворимы в диоксане, хлороформе, бензоле и не растворимы в петролейном эфире. Сополимеры с небольшим содержанием винилкарбазола (до 30 мол.%) растворялись также в ацетоне, эфире, четыреххлористом углероде, этилацетате, а сополимеры с содержанием винилкарбазола до 10 мол.% оказались растворимыми в метиловом и этиловом спиртах, уксусной кислоте. Сравнение растворяющей способности различных растворителей сополимеров винилацетата и винилкарбазола проводилось путем растворения 50 мг сополимера в 2 мл растворителя и осаждения раствора нерастворителем (петролейным эфиром) при температуре  $20^\circ$ . Начало осаждения определялось сравнением образующейся мути с мутью эталонного образца, полученного смешением 2 мл 0.001 н. раствора  $\text{AgNO}_3$  с 1 мл 0.001 н. раствора  $\text{NaCl}$ , подкисленного азотной кислотой. Число миллилитров петролейного эфира, добавленного до начала осаждения, принималось за «число осаждения». Этот метод позволил при малой затрате вещества найти изменение растворимости сополимеров в зависимости от их состава и установить лучшие растворители. Данные опытов представлены на рис. 95. Лучшими растворителями для сополимеров винилацетата и винилкарбазола оказались диоксан и хлороформ.

Для изучения вязкости применялись растворы сополимеров винилацетата и винилкарбазола в бензоле с концентрацией 0.2, 0.4 и 0.8 на 100 мл растворителя. Величины приведенной вязкости  $\left(\frac{\eta_{уд.}}{C}\right)$  наносились на график в зависимости от концентрации, и кривые экстраполировались к нулевой концентрации, что давало характеристическую вязкость  $[\eta]$ .

Из рис. 96 видно, что добавление к винилацетату даже небольшого количества винилкарбазола (20 мол.%) резко снижает молекулярный вес продуктов реакции. Все сополимеры винилацетата и винилкарбазола имеют характеристическую вязкость ниже таковой для поливинилкарбазола, полученного в идентичных условиях.

Температура стеклования сополимеров винилацетата и винилкарбазола различного состава определялась dilatометрическим методом. Как видно из рис. 97, сополимеры винилацетата и винилкарбазола в зависимости от состава имеют различную температуру стеклования. Введение

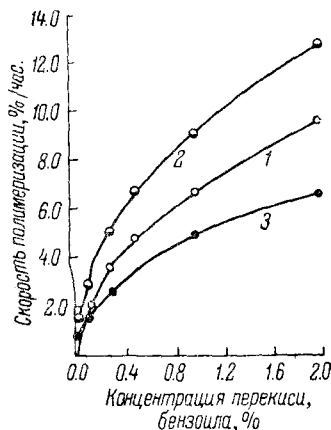


Рис. 94. Влияние концентрации перекиси бензоила на скорость сополимеризации винилацетата и винилкарбазола.

1 — молярное отношение винилацетата к винилкарбазолу 10 : 1; 2 — 2 : 1; 3 — 1 : 1.

небольшого количества винилкарбазола в молекулу поливинилацетата (3 и 10 мол. %) приводит к снижению  $T_c$  по сравнению с поливинилацетатом, а сополимеры с небольшим содержанием винилацетата имеют даже

более высокую температуру стеклования, чем поливинилкарбазол.

Известно, что количество полярных групп и атомов, входящих в состав макрополимера, их природа, а также возможность более или менее плотной упаковки, определяют силы взаимодействия цепей макромолекул. Поливинилацетат содержит полярные группы  $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$  с величиной сил молекулярной когезии 5600 кал./г. моль, а поливинилкарбазол — неполярные карбазольные группы с большой величиной сил молекулярной когезии за счет большого числа групп  $=\text{CH}$ . При этом молекулы поливинилкарбазола располагаются таким образом, что у них обеспечивается взаимодействие по плоскостям (а не по ребрам шестиугольников) и энергия связи образующихся узлов достаточ-

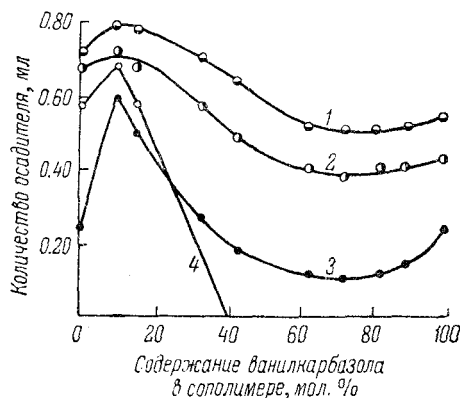


Рис. 95. Зависимость растворимости сополимеров винилацетата и винилкарбазола от их состава.

1 — растворимость в диоксане; 2 — в хлороформе; 3 — в ацетоне; 4 — в бензоле.

но велика. Поэтому поливинилкарбазол имеет более высокую температуру стеклования, чем поливинилацетат.

Снижение температуры стеклования сополимеров винилацетата и винилкарбазола, содержащих небольшое количество винилкарбазола,

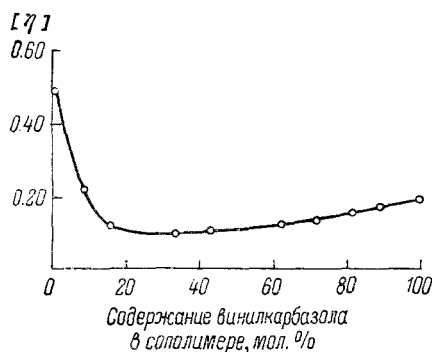


Рис. 96. Зависимость характеристической вязкости сополимеров винилацетата и винилкарбазола от их состава.

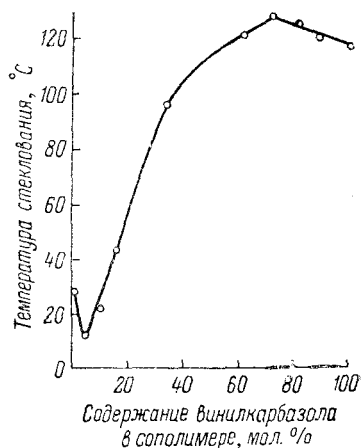


Рис. 97. Зависимость температуры стеклования сополимеров винилацетата и винилкарбазола от их состава.

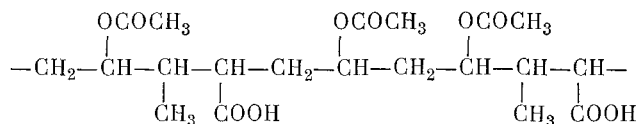
можно объяснить тем, что введение в цепочку поливинилацетата больших молекул винилкарбазола приводит к понижению плотности упаковки (цепи более раздвинуты) и уменьшению сил взаимодействия между

цепями. При этом силы взаимодействия карбазольных групп не компенсируют снижение энергии связи диполей  $-\text{OSOCN}_3$  между цепями.

Повышение температуры стеклования сополимеров винилацетата и винилкарбазола, содержащих небольшое количество молекул винилацетата, видимо, можно объяснить тем, что взаимодействие карбазольных групп между цепями поливинилкарбазола не является полным из-за пространственных затруднений. Поэтому введение небольших ацетатных групп в молекулу поливинилкарбазола облегчает поворот звеньев вокруг углерод-углеродной связи и приводит к более полному соприкосновению карбазольных групп цепей по плоскостям. Следствием этого и является повышение температуры стеклования. Подобный факт повышения температуры стеклования сополимеров по сравнению с температурой стеклования полимеров наблюдался Маргаритовой и Райской\* для системы дивинилдинонилмалеат и дивинилдинонилфурмарат.

**Сополимеризация винилацетата с ненасыщенными кислотами.** Винилацетат способен сополимеризоваться с различными ненасыщенными одноосновными и двухосновными кислотами. Наибольший интерес представляют процессы сополимеризации с кротоновой и малеиновой кислотами и их производными, не полимеризующимися или с трудом полимеризующимися как таковые. В некоторых патентных данных (Амер. п. 2347393, 2223270; Герм. п. 540101) имеются указания на методы получения таких сополимеров, структура которых представляется в виде эфирокислот с довольно большим молекулярным весом.

Строение сополимера винилацетата и кротоновой кислоты может быть изображено следующим образом:



Предполагается, что две молекулы кротоновой кислоты не могут полимеризоваться друг с другом и в цепи они должны иметь по крайней мере одно винилацетатное звено между ними (т.е. имеет место явление гетерополимеризации). Таким образом, максимальное содержание кротоновой кислоты в сополимере может достигать 50 мол. % при полном чередовании мономеров. Сополимеризация может осуществляться в блоке или в суспензии. Так (Амер. п. 2795573), сополимеры получают в водной суспензии в присутствии инициатора и водорастворимого гетерополимера винилацетата с малеиновыми производными. Например, смесь из 259 г винилацетата, 8.1 г кротоновой кислоты и 1.7 г перекиси бензоила добавляется постепенно в течение 4 час. при перемешивании к 400 г воды, содержащей 1 г гетерополимера (1 мол. винилацетата, 0.55 мол. малеинового ангидрида и 0.45 мол. монометилмалеата), нагреваемой под обратным холодильником. Затем суспензия сополимера охлаждается до 25°, отфильтровывается, промывается водой и высушивается в течение 4 час. при температуре 30° и 2 час. при 60°. Выход сополимера составляет около 90%. Средний диаметр бисерин ~ 0.8 мм. Сополимер состоит из 97 мол. % винилацетата и 3 мол. % кротоновой кислоты.

Сополимеризация винилацетата с кротоновой кислотой изучалась Йогансенон.\*\* Сополимеризация проводилась в трехгорлой колбе, снаб-

\* М. Маргаритова, В. Райская, Труды Московск. инст. тонкой химической технологии, 4, 37 (1953).

\*\* Johanson, Svensk Kemisk Tidskrift, 60, № 6, 122 (1948).

женной термометром, мешалкой и обратным холодильником. В качестве инициатора применялась перекись бензоила, которая вместе с кротоновой кислотой растворялась при комнатной температуре в смеси винилацетата и добавляемого в качестве растворителя этилового спирта. Реакционная смесь нагревалась до  $70^\circ$  в течение 22 час. Было получено пять сополимеров с различным содержанием кротоновой кислоты. Результаты опытов приведены в табл. 161.

Т а б л и ц а 161

## Влияние состава исходной смеси на состав сополимеров

| Взято мономера *  |                    |    | Сополимер<br>(кротоновая<br>кислота), % | Выход, % |
|-------------------|--------------------|----|---|----------|
| винилацетат,<br>г | кротоновая кислота |    |   |          |
|                   | г                  | %  |   |          |
| 500               | 0                  | 0  | 0.6 **                                  | 87.0     |
| 475               | 25                 | 5  | 5.5                                     | 75.2     |
| 450               | 50                 | 10 | 10.3                                    | 69.6     |
| 375               | 125                | 25 | 27.3                                    | 71.6     |
| 250               | 250                | 50 | 41.6                                    | 51.8     |
| 200               | 300                | 60 | 43.0                                    | —        |

По окончании опыта реакционная смесь разбавлялась этиловым спиртом и выливалась в воду. Многократное переосаждение сополимера не приводило к изменению его состава. Состав рассчитывался на основании определения содержания кротоновой кислоты методом потенциометрического титрования в спирто-водных растворах. С увеличением содержания кротоновой кислоты в сополимере увеличивается его растворимость в полярных растворителях и уменьшается в неполярных. Так, все полученные сополимеры растворимы в метиловом и этиловом спиртах, ацетоне, этил- и бутилацетате. В этиленгликоле и бутиловом спирте не растворимы первые три сополимера и растворимы лишь два последние. В бензоле растворимы лишь три, а в толуоле два первых сополимера. Сополимеры (полимерные эфирокислоты) образуют водорастворимые соли со щелочными металлами, аммиаком и аминами. Вязкость растворов сополимеров уменьшается по мере увеличения содержания кротоновой кислоты, а точка размягчения увеличивается (от  $85^\circ$  для первого сополимера до  $138^\circ$  для пятого).

На основании определения констант диссоциации в 95%-м и 50%-м спирто-водных растворах было установлено, что сополимеры с более высоким содержанием кротоновой кислоты являются более слабыми кислотами, чем сополимеры с низким содержанием кротоновой кислоты. Константы сополимеризации винилацетата и кротоновой кислоты были определены \*\*\* путем установления состава сополимеров, полученных при полимеризации в блоке. Сополимеризация велась в стеклянных ампулах, закрывающихся металлическими колпачками (причем воздух над реакционной смесью вытеснялся азотом), при температуре  $68^\circ$  в присутствии 0.05% перекиси. Количество кротоновой кислоты в сополимере определя-

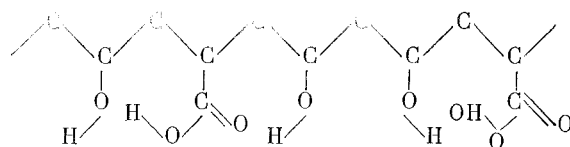
\* В каждом опыте применялось 80 г спирта и 10 г перекиси бензоила.

\*\* Уксусная кислота, рассчитанная как кротоновая.

\*\*\* Charrin, Ham, Mills, J. Polymer Sci., 4, 597 (1949).

лось титрованием КОН в спирто-водном растворе в присутствии фенол-фталейна в качестве индикатора. Полимеризация велась до степени конверсии не больше 4%. Константы сополимеризации определялись методом подстановки по дифференциальному уравнению сополимеризации. Найдены величины для  $r_1=0.3 \pm 0.05$  и  $r_2=0.01 \pm 0.01$ . Было установлено наличие в системе азеотропа при 44 мол. % кротоновой кислоты.

Для изучения точного расположения единиц мономеров в сополимере винилацетата и кротоновой кислоты были предприняты попытки использовать внутримолекулярное образование лактонов.\* При гидролизе ацетатных групп таких сополимеров образуются сополимеры винилового спирта. Соседние гидроксильные и карбоксильные группы могут реагировать с образованием лактонов



Эта реакция может осуществляться только на границе между отрезком, состоящим из структурных единиц винилового спирта, и отрезком, состоящим из единиц кротоновой кислоты. Если предположить, что такие соседние пары реагируют неупорядоченно и полностью, то доля изолированных карбоксильных групп, не могущих вступить в реакцию лактонизации, может быть вычислена по формуле

$$f = \left( \operatorname{ch} \sqrt{P_{12}P_{21}} - \sqrt{\frac{P_{21}}{P_{12}}} \operatorname{sh} \sqrt{P_{12}P_{21}} \right)^2,$$

где  $P_{12}$  и  $P_{21}$  — вероятности роста цепи.

Имеющиеся в этом отношении результаты, однако, еще не дают возможности сделать определенные выводы.\*\*

Сополимеризация винилацетата и кротоновой кислоты изучалась Ушаковым и Лаврентьевой.\*\*\* Сополимеры винилацетата и кротоновой кислоты получались в блоке в присутствии перекиси бензоила при температуре 68–70°. В полученных сополимерах винилацетата и кротоновой кислоты определялись кислотное число, содержание ацетатных групп (путем омыления водной или спиртовой щелочью), характеристическая вязкость и растворимость.

На основании определения функциональных групп подсчитывался баланс состава сополимера в молярных процентах. Результаты соответствующих опытов приводятся в табл. 162. При рассмотрении данных таблицы видно следующее: 1) состав полученного сополимера близко соответствует содержанию мономеров в исходной смеси; 2) характеристическая вязкость сополимеров уменьшается с увеличением содержания кротоновой кислоты; 3) выход сополимера при прочих равных условиях также уменьшается с увеличением количества кротоновой кислоты, взятой в реакцию.

Зависимость между составом исходной смеси и составом сополимера в основном отвечает величине констант  $r_1$  и  $r_2$  для этой пары мономеров.

\* Alfrey и др., J. Am. Chem. Soc., 71, 3793 (1948).

\*\* Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк. Сополимеризация. Изд. ИЛ, М., стр. 146 (1953).

\*\*\* С. Ушаков, Е. Лаврентьева, ЖПХ, 11, 1686 (1958).



При сополимеризации с уменьшенным количеством перекиси бензоила (0.5 и 0.2%) были получены сополимеры с повышенной вязкостью,  $[\eta]$  соответственно равно 0.60 и 0.79.

Таблица 162

Получение сополимеров винилацетата и кротоновой кислоты с 2% перекиси бензоила и температуре 68—70°

| Соотношение взятых в реакцию компонентов, мол. | Взято в реакцию  |                       | Выход сополимера, % | Кислотное число сополимера | Молярный состав сополимера |               | $[\eta]$ при 20° | $T_c$ |
|--|------------------|-----------------------|---------------------|----------------------------|----------------------------|---------------|------------------|-------|
|  | винил-ацетата, г | кротоновой кислоты, г |                     |                            | кротоновой кислоты         | винил-ацетата |                  |       |
| Винилацетат . . . . .                          | 52.55            | —                     | 92.56               | —                          | —                          | —             | 0.38             | 28    |
| На 1 мол. винилацетата                         |                  |                       |                     |                            |                            |               |                  |       |
| 0.01 мол. кислоты . . . . .                    | 90.00            | 0.90                  | 92.30               | 8.80                       | 1.25                       | 98.77         | —                | —     |
| На 1 моль винилацетата                         |                  |                       |                     |                            |                            |               |                  |       |
| 0.02 мол. кислоты . . . . .                    | 80.85            | 1.61                  | 83.77               | 14.42                      | 2.20                       | 97.41         | —                | —     |
| На 1 мол. винилацетата                         |                  |                       |                     |                            |                            |               |                  |       |
| 0.05 мол. кислоты . . . . .                    | 47.80            | 2.50                  | 89.90               | 35.04                      | 5.37                       | 93.25         | 0.26             | 28    |
| На 1 мол. винилацетата                         |                  |                       |                     |                            |                            |               |                  |       |
| 0.1 мол. кислоты . . . . .                     | 45.15            | 5.04                  | 82.86               | 69.32                      | 10.62                      | 88.16         | 0.20             | 29    |
| На 1 мол. винилацетата                         |                  |                       |                     |                            |                            |               |                  |       |
| 0.25 мол. кислоты . . . . .                    | 50.00            | 12.00                 | 63.50               | 161.80                     | 24.81                      | 72.18         | —                | —     |
| На 1 мол. винилацетата                         |                  |                       |                     |                            |                            |               |                  |       |
| 0.3 мол. кислоты . . . . .                     | 81.15            | 24.25                 | 59.61               | 171.95                     | 26.36                      | 70.73         | 0.11             | 33    |

При определении растворимости сополимеров винилацетата и кротоновой кислоты наблюдалось, что уже при незначительном содержании кротоновой кислоты (на 1 мол. винилацетата 0.01 мол. кротоновой кислоты) сополимер полностью растворяется в слабых щелочах (в водном аммиаке 6%-й концентрации, в водном растворе буры). Все полученные сополимеры, содержащие от 1 до 30 мол.% кротоновой кислоты, растворимы в этиловом и метиловом спиртах, ацетоне, бензоле.

Сополимер винилацетата и аммонийной соли кротоновой кислоты получался (Герм. п. 571665) путем обработки твердого сополимера винилацетата и кротоновой кислоты водным раствором аммиака 11%-й концентрации.

Для полной характеристики состава нейтрализованных аммиаком сополимеров \* производился анализ сополимеров винилацетата и аммонийной соли кротоновой кислоты. Определялось содержание ацетатных групп, азота (полумикрометодом по Дюма) и кротоновой кислоты (по кислотному числу). В том случае, когда аммиак применялся в теоретическом количестве, содержание азота в сополимере винилацетата и аммонийной соли кротоновой кислоты составляло всего ~77% от теории. При применении же избытка аммиака содержание азота в сополимере было близко к теоретическому.

Авторами были впервые получены сополимеры винилацетата и амида кротоновой кислоты путем термической дегидратации сополимера винилацетата с аммонийной солью кротоновой кислоты. Реакция осуществлялась при отгонке выделяющейся воды с парами не смешивающегося с водой растворителя (бензола) в приборе Дина и Старка, без добавления катали-

\* С. Ушаков, Е. Лаврентьева, ЖПХ, 11, 1686 (1958).

затора. Как было установлено, в этих условиях дегидратация звеньев аммонийной соли в сополимере происходит легко и быстро с практически количественным отщеплением воды. Состав полученного таким образом сополимера винилацетата и амида кротоновой кислоты определялся путем анализа на содержание ацетатных групп, азота и кислотных групп (титрованием спиртовым 0.1 н. раствором КОН).

В целях уменьшения отщепления аммиака при дегидратации реакция проводилась в токе сухого аммиака. Данные анализа сополимера показывают, что: а) общее содержание винилацетата и амида кротоновой кислоты, вычисленное в молекулярных процентах, обычно не дает в сумме 100%; б) при выделении воды в теоретическом количестве (исходя из образования амида из аммонийной соли) содержание азота в дегидратированном сополимере также в ряде случаев отличается от теоретического в меньшую сторону. Для рассматриваемых сополимеров указанное обстоятельство, возможно, объясняется протеканием реакции взаимодействия между функциональными группами, входящими в состав сополимера с образованием имидной и  $\gamma$ -лактонной группировки\* (Амер. п. 2067706). Однако вероятность образования имидной группировки, при которой происходит отщепление аммиака, в рассматриваемом случае мала, так как для этого необходимо наличие двух рядом расположенных звеньев амида кротоновой кислоты, а подобное расположение нехарактерно для данной пары мономеров. В отдельных случаях не исключается возможность образования имидных мостиков между цепями.

Сополимеризация винилацетата с кротонамидом и метилолкротонамидом изучалась Ушаковым, Лаврентьевой и Трухмановой.\*\* Сополимеризация винилацетата с метилолкротонамидом проводилась в блоке при различных молярных отношениях взятых в реакцию мономеров (от 99 : 1 до 97 : 3 винилацетата к метилолкротонамиду), в присутствии перекиси бензоила и перекиси ацетилбензоила. Реакция продолжалась до получения вязкой, едва текучей при нагреве массы. После этого к массе добавлялся метанол, нагретый до 60°. Сополимер выделялся из реакционной массы или при выливании его раствора в метаноле в воду, или путем отгонки не вошедших в реакцию мономеров с метанолом. Выход сополимера составлял от 23 до 52%. Применение перекиси ацетилбензоила в качестве инициатора значительно увеличивает скорость сополимеризации. Сополимеры обогащены метилолкротонамидом по сравнению с содержанием его в исходной смеси. Полученные сополимеры растворимы в ряде органических растворителей (метиловый и этиловый спирты, ацетон, бензол).

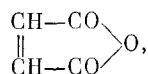
Были также определены (методом подбора кривой) константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  для систем амид кротоновой кислоты—винилацетат и метилоламид кротоновой кислоты—винилацетат (равные соответственно:  $r_1=0.01 \pm 0.01$  и  $r_2=2.0 \pm 0.5$  и  $r_1=0.01 \pm 0.01$  и  $r_2=0.45 \pm 0.1$ ) и сопоставлены с константами сополимеризации для кротоновой кислоты и винилацетата. Найдены относительные активности мономеров с различными радикалами. На основании полученных данных было установлено, что относительная активность к радикалу винилацетата у кротоновой кислоты и метилолкротонамида одного порядка, а у мономера кротонамида ниже, что можно объяснить различием в химическом строе-

\* Alfrey и др., J. Am. Chem. Soc., 71, 3793 (1949).

\*\* С. Ушаков, Е. Лаврентьева, Высокомол. соед., 1, № 12, 1862 (1959). С. Ушаков, Л. Трухманова, Высокомол. соед., 1, № 12, 1754 (1959).

нии и влиянием предпоследнего звена.\* Относительная активность мономера винилацетата к радикалам кротоновой кислоты, ее амида и метилоламида одинакова.

**Сополимеры винилацетата с малеиновым ангидридом и его производными.** Среди большого числа мономеров, применяемых для сополимеризации, малеиновый ангидрид занимает особое место (а также малеиновые и фумаровые эфиры) как по своим физико-химическим свойствам, так и по разнообразию применения его в технике высокополимеров. Малеиновый ангидрид представляет собой белое кристаллическое вещество с температурой плавления  $50^\circ$  и температурой кипения  $196-202^\circ$ , легко растворимое в ацетоне и хлороформе и трудно растворимое в лигроине. В воде малеиновый ангидрид растворяется с образованием малеиновой кислоты. Структура малеинового ангидрида



характеризуемая наличием двойной связи и функцией кислотного характера, открывает возможность применения его как в процессах полимеризации, так и модификации конденсационных продуктов.

Обычно принято считать, что малеиновый ангидрид, так же как и кротоновая кислота, не способен к гомополимеризации с образованием высокомолекулярных продуктов, что объясняется симметричным расположением его отрицательных групп, но он проявляет тенденцию к сополимеризации с рядом других ненасыщенных мономеров (стирол, акриловые производные, винилацетат и др.). Указанное обстоятельство было показано Вагнер-Нуреггом\*\* и Алфреем\*\*\* и Левиным. Однако в работе Бартлетта и Нозаки\*\*\*\* была установлена способность малеинового ангидрида полимеризоваться в отсутствие воздуха. При сополимеризации малеинового ангидрида с аллилацетатом при избытке малеинового ангидрида его содержание в сополимере превышает 50%. Таким образом, при специальных условиях полимеризации малеиновый ангидрид проявляет некоторую склонность присоединения мономера к собственному радикалу. Присутствие малеинового ангидрида в составе сополимера придает последнему заметную гидрофильность, возрастающую по мере увеличения процентного содержания малеинового ангидрида. При переходе за некоторый предел сополимер становится растворимым в воде, проводит электрический ток, реагирует с рядом органических соединений и с различными металлическими ионами, проявляет высокую адгезию к различным поверхностям и обнаруживает высокие механические и другие технические свойства. Увеличение адгезии (к целлофану) в зависимости от процентного содержания малеинового ангидрида характеризуется кривой\*\*\*\*\* на рис. 98.

Константы сополимеризации винилацетата и малеинового ангидрида определены Майо и Уоллингом (табл. 152).

Сополимеризация винилацетата с малеиновым ангидридом осуществляется обычно в блоке или растворе, так как растворимость малеинового ангидрида в воде затрудняет эмульсионную полимеризацию. Сопо

\* Barb, J. Polymer Sci., 11, 117 (1953).

\*\* Wagner-Jauregg, Ber., 63, 3213 (1930).

\*\*\* Alfrey, Lavin, J. Am. Chem. Soc., 67, 2044 (1945).

\*\*\*\* Bartlett, Nozaki, J. Am. Chem. Soc., 68, 1495 (1946).

\*\*\*\*\* Pinner, Brit. Plast., 24, 152 (1951).

лимеризация с некоторыми производными малеинового ангидрида может быть осуществлена и в эмульсии или суспензии.

Изучение выхода и состава получаемых сополимеров при нагревании в блоке винилацетата и малеинового ангидрида в зависимости от состава исходной смеси \* показало, что максимальный выход получается при эквимолекулярном отношении мономеров и нагревании смеси в течение 1 часа. При этом отношение мономеров в сополимере также равно 1 : 1. Определение констант сополимеризации показало, что  $r_1=0.072$  и  $r_2=-0.010$  (что отличается от данных Майо и Уоллинга). Получение технического сополимера может быть выполнено, например, следующим образом: 500 г очищенного малеинового ангидрида и 560 г дважды перегнанного винилацетата осторожно нагреваются при  $60^\circ$  до получения однородного раствора. К раствору добавляется 0.35 г перекиси бензоила, и температура постепенно повышается до  $80^\circ$  при перемешивании. По завершении полимеризации реакционный продукт охлаждается, растворяется в ацетоне и осаждается из раствора при выливании в избыток бензола (Амер. п. 2306071, 2178612, 2188272).

Сополимеризация винилацетата и малеинового ангидрида (или его производных) может производиться также в присутствии 20—100% (по весу смеси мономеров) растворителя для мономеров и нерастворителя для сополимера (Амер. п. 2562852). Полимеризация проводится при температуре  $40-80^\circ$  при соотношении винилацетата к малеиновому ангидриду от 1 : 1 до 9 : 1 в присутствии 0.02—1.0% перекисного инициатора. В качестве растворителя при сополимеризации может также применяться метилацетат (Амер. п. 2522775). Концентрация винилацетата в растворе не должна превышать 16%. Образующийся раствор сополимера смешивается с достаточным количеством винилацетата, для того чтобы вызывать осаждение сополимера в виде зерен. По другому примеру (Амер. п. 2637712), 300 г винилацетата, 6 г малеинового ангидрида, 100 г этилацетата и 1.5 г перекиси бензоила нагреваются с обратным холодильником в течение 3 час. при температуре  $71^\circ$ , затем добавляется 90 г этилацетата, смесь нагревается в течение 2 час. под обратным холодильником и снова добавляется 45 г этилацетата. Для применения образовавшегося сополимера в виде эмульсии после 32 час. указанной обработки 500 г образовавшегося густого сиропа смешиваются с 238 г 10.5%-го водного раствора поливинилового спирта. После перемешивания эмульсия разбавляется 35 г воды и этилацетат удаляется перегонкой.

Сополимеры винилацетата и малеиновой кислоты реагируют с метилольными производными меламина (Амер. п. 2533524). Реакция осуществляется при смешивании водного раствора сополимера винилацетата (1.5—2 мол.) с малеиновой кислотой (1 мол.), содержащего 100 г твердого сополимера с водным раствором, содержащим 2—15 ч. продукта конденсации меламина с формальдегидом (диметилолмеламин и др.). После высушивания

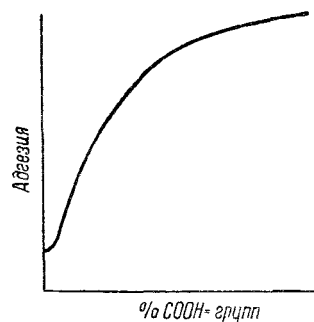


Рис. 98. Зависимость адгезии сополимеров виниловых соединений с малеиновым ангидридом (к целлофану) от содержания COOH-групп.

\* J m o t o, H o r i u c h i, Chem. High Polymers (Japan), 8, 463 (1950).

смеси композиция подвергается нагреванию при 120—150°. Получается прозрачный, неплавкий и нерастворимый полимер.

Сополимеризация винилацетата с различными производными малеинового ангидрида осуществляется так же, как и с малеиновым ангидридом (Амер. п. 2643245). В водной среде осуществляется сополимеризация винилацетата с щелочной или аммониевой солью моноалкилового эфира малеиновой кислоты. Сополимер винилацетата и децилмалеата получается (Амер. п. 2628198) при смешении указанных мономеров в молярном отношении 1 : 1, в присутствии 15% хлороформа или другого растворителя и 1.25 вес. ч. перекиси бензоила. Полимеризация проводится при температуре 50°. Получаемый сополимер имеет молекулярный вес 16 500 и содержит 0.8 мол. децилмалеата на 1 мол. винилацетата. Винилацетат сополимеризуется также с монобутиловым эфиром малеиновой кислоты (Фр. п. 1087250) в массе в присутствии растворимого в мономерах инициатора.

Получаемые сополимеры образуют пленки, имеющие хорошую адгезию к гладким поверхностям. Сополимер винилацетата и алкилмалеата с 8—10 атомами углерода в радикале получается сополимеризацией в инертном растворителе при температуре 30—60° в присутствии перекисного инициатора (от 0.1 до 5 вес.%) или в окислительно-восстановительной системе (Амер. п. 2628220). В состав окислительно-восстановительной системы входит железная соль высшей жирной кислоты в количестве от 0.01 до 5% и (в качестве восстановителя) диацетонный спирт, диацетилацетон, ацетонилацетон и другие в количестве 0.1—5%. Сополимеризация проводится при 40°. Сополимер отличается свойством понижать температуру разжижения смазочного масла, с которым его смешивают. Аналогичным образом могут быть получены сополимеры винилацетата с другими производными малеинового ангидрида (Амер. п. 2430564).

Теплота сополимеризации винилацетата (а также изопропенилацетата) с малеиновым ангидридом и некоторыми его производными при молярном отношении 1 : 1 характеризуется следующими данными: \*

|   |                 |
|---|-----------------|
| Винилацетат—диэтилфумарат . . . . .             | 18.6 ккал./мол. |
| Винилацетат—диэтилмалеат . . . . .              | 20.0 »          |
| Винилацетат—малеиновый ангидрид . . . . .       | 20.2 »          |
| Изопропенилацетат—малеиновый ангидрид . . . . . | 17.8 »          |

Неизвестно, получают ли при сополимеризации винилацетата с диэтилмалеатом и диэтилфумаратом одни и те же сополимеры, или же эти сополимеры являются стереоизомерами. Разница в энергии между сополимером винилацетата с диэтилмалеатом и диэтилфумаратом составляет менее половины теплоты изомеризации малеинового эфира в фумаровый. Это дает возможность предположить, что могут быть получены различные стереоизомерные сополимеры (Тонг, Кенион).

Описываются (Амер. п. 2652378) сополимеры винилацетата и замещенных амидов фумаровой кислоты общей формулы



где R и R' — фенильная, алкильная или оксиалкильная группа, содержащая 1—6 атомов углерода.

Сополимеры, состоящие из 10—85 вес.% винилацетата и 90—15 вес.% замещенного амида фумаровой кислоты, рекомендуются для составления композиций с полимерами акрилонитрила.

\* Tong, Kenyon, J. Am. Chem. Soc., 71, 1925 (1949).

Сополимеризация винилацетата с монометилмалеатом и малеиновым ангидридом была исследована Ушаковым и Миценгендлер в ряде работ. Опыт по сополимеризации \* с монометилмалеатом проводился в запаянных ампулах при 65° и при введении в реакцию 0.2% перекиси бензоила. Реакционная смесь разбавлялась на 50% абсолютным метиловым спиртом для получения гомогенной среды.

Опыты, предназначенные для определения констант  $r_1$  и  $r_2$ , проводились при небольшой глубине полимеризации. Раствор полимеризата в метиловом спирте разбавлялся ацетоном и сополимеры осаждались из раствора водой. После высушивания и измельчения сополимеры экстрагировались бензолом на холоду в течение нескольких дней, а затем несколько часов при 60—65° до полного удаления исходных компонентов.

Очищенные сополимеры сушились при 30—40° до постоянного веса. Сополимеры анализировались на содержание винилацетата путем омыления 0.5 н. водным раствором щелочи и количественного определения уксусной кислоты, отогнанной из кислой среды водяным паром.

Количество непрореагировавших компонентов определялось по выходу и составу сополимеров.

Исследованный монометилмалат (малеиновый эфир  $M_0$ ) отдельно не полимеризуется, даже в присутствии 5% перекиси бензоила при нагревании в течение 50 час. при 78°, в то время как сополимеризация его с винилацетатом легко протекает при 65° и 0.2% перекиси бензоила по истечении нескольких часов нагревания.

Общая скорость сополимеризации увеличивается с относительным увеличением содержания винилацетата в исходной смеси, что видно из табл. 163, где при одних и тех же условиях выход сополимера равномерно падает с уменьшением числа молей винилацетата в исходной смеси.

Таблица 163

Влияние состава исходной смеси на скорость сополимеризации и на состав сополимеров (время полимеризации 18 час., температура 65°)

| Молярное отношение компонентов $\frac{V_0}{M_0}$ | Выход сополимера, в вес. % от исходной смеси | Содержание монометилового эфира, мол. % |              |
|--|--|---|--------------|
|  |  | в исходной смеси                        | в сополимере |
| 10   | 89.7   | 9.0                                     | 9.3          |
| 5  | 80.4   | 16.6                                    | 22.4         |
| 4  | 65.0   | 19.6                                    | 28.0         |
| 2  | 54.0   | 33.3                                    | 48.0         |
| 1  | 28.7   | 49.3                                    | 55.3         |
| $\frac{1}{3}$                                    | 20.5   | 74.9                                    | 54.2         |

Малеиновый эфир как более активный компонент системы преобладает в сополимере по сравнению с его содержанием в исходной смеси.

Лишь при большом избытке малеинового эфира (когда его больше, чем требуется для образования азеотропа) содержание его в сополимере меньше, чем в исходной смеси, при этом скорость процесса незначительна.

\* С. Ушаков, С. Миценгендлер и Б. Полякина, ЖПХ, 23, 312 (1950).

Изменение состава сополимера с изменением состава исходной смеси более наглядно видно при рассмотрении процесса, при котором превращение прошло до 10%. В этом случае влияние глубины превращения незначительно и им можно пренебречь.

Таблица 164

Влияние состава исходной смеси на состав сополимеров при неглубокой степени превращения

| Содержание малеинового эфира в исходной смеси $M_0$ , мол. % | Время полимеризации, час. | Выход сополимера, вес. % от исходной смеси | Содержание малеинового эфира в сополимере $M'$ , мол. % | $\frac{M'}{M_0}$ |
|--|---------------------------|--|---|------------------|
| 7.57   | 6.0                       | 5.56                                       | 41.5  | 5.47             |
| 9.12   | 7.5                       | 7.40                                       | 42.0  | 4.69             |
| 10.72  | 10.0                      | 10.00                                      | 44.5  | 4.16             |
| 16.58  | 8.0                       | 3.28                                       | 49.8  | 3.02             |
| 33.30  | 8.5                       | 5.60                                       | 53.8  | 1.62             |
| 50.20  | 7.5                       | 2.06                                       | 59.8  | 1.19             |
| 66.60  | 6.5                       | 3.39                                       | 59.2  | 0.89             |
| 75.20  | 8.0                       | 2.83                                       | 60.0  | 0.80             |

Табл. 164 и рис. 99 иллюстрируют изменение состава сополимеров ( $M'$ ) с изменением состава исходной смеси ( $M_0$ ) при неглубоком превращении.

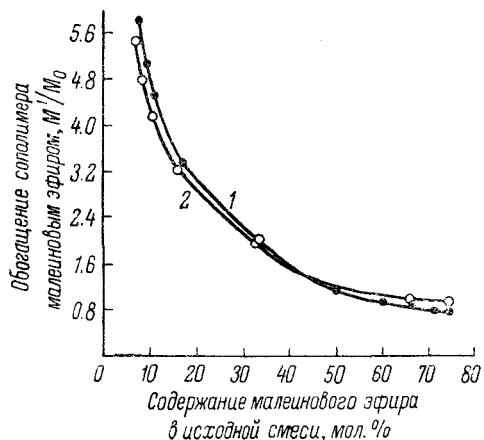


Рис. 99. Зависимость состава сополимеров винилацетата и малеинового эфира от состава исходных смесей (при глубине превращения 5—8%).

$M'$  — молярный процент эфира в сополимере;  
 $M_0$  — молярный процент эфира в исходной смеси.  
 1 — экспериментальные данные; 2 — расчетные данные.

При дальнейшем обогащении исходной смеси малеиновым эфиром, когда его содержится больше, чем требуется для образования азеотропа, образовавшийся сополимер обеднен этим компонентом.

Установленная авторами зависимость подтверждается анализом дифференциального уравнения сополимеризации.

По мере увеличения содержания малеинового эфира в исходной смеси ( $M_0$ ) обогащение сополимера этим компонентом  $\frac{M'}{M_0}$  уменьшается.

Например, при 33 и 50%-м содержании малеинового эфира в исходной смеси отношение  $\frac{M'}{M_0}$  составляет 1.62 и 1.19 соответственно. При 60%-м содержании малеинового эфира  $\frac{M'}{M_0}$  равно едини-

це, т. е. при 1.5 мол. малеинового эфира на 1 мол. винилацетата ( $\frac{M_0}{B_0} = 1.5$ ) получается азеотропический сополимер, состав которого совпадает с составом исходной смеси. В этом случае при любой глубине превращения  $\frac{B_0}{M_0} = \frac{B'}{M'}$ .

В случае азеотропа  $\frac{M_0}{B_0} = \frac{r_1 - 1}{r_2 - 1}$ . Если  $\frac{M_0}{B_0} < \frac{r_1 - 1}{r_2 - 1}$ , то совместным решением дифференциального уравнения и последнего неравенства для азеотропа можно получить, что

$$\frac{dM}{dB} > \frac{M_0}{B_0} \text{ или } M' > \frac{M_0}{B_0}.$$

Если  $\frac{M_0}{B_0} > \frac{r_1 - 1}{r_2 - 1}$ , то совместным решением дифференциального уравнения и последнего неравенства можно получить

$$\frac{dM}{dB} < \frac{M_0}{B_0} \text{ или } M' < \frac{M_0}{B_0}.$$

Состав полученных сополимеров показал, что малеиновый эфир в присутствии винилацетата присоединяется к своему радикалу и в исследуемой системе имеют место 4 элементарные реакции роста цепи:  $B-B$ ,  $B-M$ ,  $M-B$ ,  $M-M$ .

Если обозначим скорость реакции присоединения винилацетата к однотипному полимерному радикалу ( $B'$ ) через  $K_{B'B}$ , а скорость присоединения к нему малеинового эфира через  $K_{B'M}$ , то в рассматриваемом случае

$$r_1 = \frac{K_{B'B}}{K_{B'M}} = 0.0345,$$

т. е. радикал винилацетата ( $B'$ ) присоединяет чужой неактивный мономер (малеиновый эфир) в 29 раз быстрее, чем свой мономер (винилацетат); откуда относительная активность малеинового эфира к радикалу винилацетата равна  $\frac{1}{r_1} = 29$ .

В случае полимерного радикала, оканчивающегося малеиновым эфиром ( $M'$ ), скорость присоединения к нему чужого мономера (винилацетата) в 2 раза быстрее, чем скорость присоединения своего мономера (малеинового эфира). Вычисленная вторая константа

$$r_2 = \frac{K_{M'M}}{K_{M'B}} = 0.522,$$

и относительная активность винилацетата к радикалу малеинового эфира

$$\frac{1}{r_2} = 1.9.$$

Таким образом, в паре с винилацетатом неактивный малеиновый эфир способен не только сополимеризоваться, но и полимеризоваться.

Авторы определяли константы  $r_1$  и  $r_2$  по точному интегральному уравнению, предварительно упростив сложность подбора значений  $P$ . Для этого использовалось условие образования азеотропа.

Значение  $P$  соответствует составу исходной азеотропной смеси

$$P = \frac{1 - r_1}{1 - r_2} = \frac{M_0}{B_0};$$

таким образом, нахождение  $P$  сводится к установлению состава азеотропной смеси.



Экспериментальные данные показали, что азеотроп получается при молярном соотношении  $\frac{M_0}{B_0} = 1.5$ .

В результате соответствующих расчетов были получены для констант сополимеризации следующие величины:  $r_1 = 0.0345 \pm 0.0018$ ,  $r_2 = 0.522 \pm 0.0083$ .

Влияние растворителей и температуры на константы сополимеризации винилацетата и монометилмалеата показано в другой работе тех же авторов.\* Изучалось влияние полярных (метанол) и неполярных (бензол) растворителей. В качестве эталона служила константа  $r_2$  системы, исследованной при сополимеризации в гомогенной среде в присутствии метанола при  $65^\circ$  в предыдущей работе.

Состав сополимеров, полученных в гомогенных или гетерогенных условиях,\*\* мало меняется при ведении процессов в растворителях или без таковых.

Если в интегральное уравнение состава вставить полученные экспериментальные данные таблицы, то при одном и том же значении  $P$ , равном 2.02 (это значение  $P$  соответствует константе  $r_2$  этой системы, полученной при  $65^\circ$  в среде метанола), решение всех частных уравнений дает близкие значения константы  $r_2$  (табл. 165).

Как видно из табл. 165, более значительное отклонение наблюдается в среде метанола. Однако это отклонение невелико и может быть отнесено за счет ошибок эксперимента.

Полученные данные позволяют сделать заключение, что для системы винилацетат—малеиновый эфир ведение полимеризации в массе или в присутствии растворителей (метанол, ацетон), или разбавителей (бензол) практически не влияет на величину констант сополимеризации. Это значит, что присутствие посторонних веществ не изменяет направления роста цепи и, следовательно, не изменяет состава сополимера.

Таблица 165

Влияние растворителей на константу  $r_2$  при  $65^\circ$  и соотношении  
 $\frac{\text{винилацетат}}{\text{малеиновый эфир}} = \frac{2}{1}$

| Растворитель             | Состав сополимера,<br>мол. % |                 | $r_2$   | $\Delta r_2$ | $P$     |
|--------------------------|------------------------------|-----------------|---------|--------------|---------|
|                          | винилацетат                  | малеиновый эфир |         |              |         |
| Без растворителя . . . { | 49.92                        | 50.08           | 0.54404 | 0.00123      | } 2.023 |
|                          | 49.76                        | 50.24           | 0.54011 | 0.00516      |         |
| Бензол . . . . .         | 49.31                        | 50.69           | 0.55899 | 0.01372      |         |
| Ацетон . . . . .         | 49.32                        | 50.68           | 0.55530 | 0.01003      |         |
| Метанол . . . . .        | 46.20                        | 53.8            | 0.52790 | 0.01798      |         |

Для изучения влияния температуры на константы сополимеризации винилацетата и монометилмалеата исследовалась сополимеризация этой пары при температуре 56 и  $78^\circ$  (табл. 166).

\* С. Ушаков, С. Миценгендлер, Б. Поляцкина, ЖПХ. 24, 289 (1951).

\*\* Образовавшиеся сополимеры не растворяются в исходной смеси и в бензоле и хорошо растворимы в метаноле и ацетоне.

Сопоставление полученных величин для  $r_1$  и  $r_2$  при 56 и 78° показывает, что изменение температуры уже в столь небольшом интервале сильно увеличивает константы сополимеризации в исследованной системе. Так,  $r_1$  и  $r_2$  увеличивались при повышении температуры на 22° в 2.5 и 2.1 раза соответственно. Следовательно, с повышением температуры увеличивается активность обоих радикалов ( $V\cdot$  и  $M\cdot$ ) к «своим» мономерам, и при 78° в макромолекуле преобладают типы связей  $-V-V-$  и  $-M-M-$  по сравнению с таковыми, образующимися при 56°. Соотношение же между обеими константами в этом интервале изменилось незначительно (на 10%). Последнее обстоятельство и объясняет незначительное изменение состава сополимеров с температурой. В сополимерах, полученных при 78°, содержание винилацетата увеличивается примерно на 2%.

Знание констант сополимеризации при 56 и 78° позволяет заранее рассчитать состав и структуру сополимеров, которые могут быть получены при этих температурах при различном составе исходной смеси и различной глубине превращения. Расчет состава по приближенному уравнению

$$\frac{V}{V_0} = \left( \frac{M}{M_0} \right)^{\frac{K_a + K_0}{2}}$$

показал, что все закономерности, которые наблюдались при 65°, имеют место и при 56 и 78°.

Таблица 166

Влияние температуры на константы сополимеризации

| Температура, °С | $r_1$   | $\frac{r_1 + 22^\circ}{r_1}$ | $r_2$   | $\frac{r_2 + 22^\circ}{r_2}$ | Количество винилацетата в сополимере при одинаковых условиях, мол. % |
|-----------------|---------|------------------------------|---------|------------------------------|--|
| 56              | 0.04681 | } 2.49                       | 0.4747  | } 2.1                        | 49.9   |
| 78              | 0.1168  |                              | 0.99956 |                              | 52.1   |

Те же авторы исследовали и сополимеризацию винилацетата с малеиновым ангидридом.\*

**Сополимеризация малеинового ангидрида с винилацетатом.** Взаимодействие малеинового ангидрида с винилацетатом протекает значительно интенсивнее, чем в случае его кислого эфира. Уже при небольшом избытке винилацетата при 65° реакция протекает почти со взрывной скоростью. Вследствие этого реакцию приходится проводить в присутствии разбавителей (бензол, ацетон).

Изучение этой реакции показало, что в случае малеинового ангидрида имеют место те же закономерности, что и в случае малеинового эфира, которые вполне укладываются в рамки современной теории сополимеризации.

Малеиновый ангидрид, как и его кислый эфир, проявляет себя как более активный компонент: даже при десятикратном избытке винилаце-

\* С. Ушаков, С. Миценгендлер, В. Чеховская, ЖПХ, 24, 485 (1951).

тата в исходной смеси содержание малеинового ангидрида в начальном сополимере (при неглубоком превращении) преобладает. В результате в ходе процесса исходная смесь обогащается винилацетатом, а следовательно, и состав сополимера с увеличением глубины превращения также обогащается этим компонентом. Так, при 80—85% превращения средний состав сополимера почти совпадает с составом исходной смеси (табл. 167, опыт 4). С уменьшением количества винилацетата в исходной смеси активность малеинового ангидрида уменьшается и имеет место более равномерный расход компонентов (табл. 167, опыты 5—7). При избытке в исходной смеси малеинового ангидрида полимеризация протекает с небольшой скоростью до тех пор, пока не израсходован весь винилацетат, и затем прекращается, несмотря на наличие большого избытка перекиси бензоила и длительный нагрев.

Интересным в отношении поведения малеинового ангидрида, так же как и его кислого эфира, при их совместной полимеризации со сложными виниловыми эфирами, является то, что в присутствии неактивных компонентов (винил- и аллилацетаты) малеиновый ангидрид и его производные способны полимеризоваться сами с собой.

Так, начальные сополимеры содержат больше 50% малеинового ангидрида. Лишь при большой конверсии, когда израсходован весь малеиновый ангидрид и практически имеет место полимеризация одного винилацетата, содержание последнего в сополимере преобладает (табл. 167, опыты 2—4). При наличии избытка малеинового ангидрида в исходной смеси полученные сополимеры содержат свыше 60% малеинового ангидрида.

Таблица 167

**Сополимеризация винилацетата (вац) с малеиновым ангидридом (манг)  
при 65° в присутствии перекиси бензоила**

| № опыта | Молярное соотношение компонентов $\frac{\text{вац}}{\text{манг}}$ | Время реакции, час. | Содержание перекиси, % | Температура реакции, °C | Мол. % малеинового ангидрида |              | Отношение $\frac{M'}{M_0}$ | Вес. % сополимера от исходной смеси | Среды     |
|---------|---|---------------------|------------------------|-------------------------|------------------------------|--------------|----------------------------|-------------------------------------|-----------|
|         |   |                     |                        |                         | в исходной смеси             | в сополимере |                            |                                     |           |
| 1       | 10  | 15.0                | 0.1                    | 65                      | 9.0                          | 51.6         | 5.7                        | 10.0                                | } Бензол. |
| 2       | 10  | 3.0                 | 0.5                    | 65                      | 9.0                          | 45.6         | 5.0                        | 20.9                                |           |
| 3       | 10  | 12.0                | 0.2                    | 65                      | 9.0                          | 45.5         | 5.0                        | 19.0                                |           |
| 4       | 10  | 12.0                | 0.2                    | 78                      | 9.0                          | 9.4          | 1.0                        | 85.0                                | } Бензол. |
| 5       | 2   | 1.0                 | 0.5                    | 65                      | 33.0                         | 52.1         | 1.6                        | 48.0                                |           |
| 6       | 2   | 18.0                | 0.2                    | 65                      | 33.0                         | 45.0         | 1.5                        | 75.0                                |           |
| 7       | 2   | 14.0                | 0.5                    | 56                      | 33.0                         | 45.0         | 1.5                        | 70.0                                | } Ацетон. |
| 8       | 1   | 12.0                | 0.5                    | 65                      | 50.0                         | 49.7         | 0.99                       | 44.0                                |           |
| 9       | 0.3   | 4.5                 | 0.1                    | 65                      | 75.0                         | 52.8         | 0.70                       | 25.6                                |           |
| 10      | 0.1   | 7.0                 | 2.0                    | 65                      | 90.9                         | 61.4         | 0.67                       | 22.4                                |           |
| 11      | 0.1   | 9.5                 | 1.0                    | 90                      | 90.9                         | 61.5         | 0.67                       | —                                   |           |

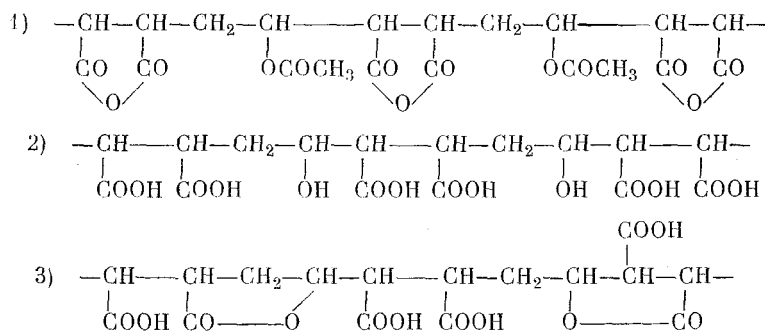
Схематически структуру сополимера, содержащего избыток ангидрида, можно изобразить так: —В—М—М—В—М—В—М—М—В—М—В—М—. На рис. 100 показано обогащение сополимера малеиновым ангидридом  $\frac{(M')}{M_0}$  в зависимости от состава исходной смеси. При десятикратном из-

бытке винилацетата и неглубоком превращении (10%) расход активного компонента (М) очень велик. По мере же увеличения концентрации малеинового ангидрида в исходной смеси (уменьшение количества радикалов В') расход компонентов более равномерен. При избытке малеинового ангидрида в начальной смеси сополимер, как это вытекает из уравнений сополимеризации, обеднен этим компонентом ( $\frac{M'}{M_0} < 1$ ).

Как видно из рис. 100, азеотропная смесь этой системы лежит в области, близкой к эквимолекулярному соотношению компонентов.

Изменение температуры не влияет практически на состав сополимера (ср. опыты 6 и 7, а также 10 и 11 в табл. 167).

Сополимеры винилацетата и малеинового ангидрида не растворяются в бензоле, бензине и эфире, но в отличие от сополимеров винилацетата и монометилмалеата легко растворяются в воде с образованием водорастворимого сополимера винилацетата и малеиновой кислоты. Вода омыляет и ацетатные группы макромолекулы с выделением свободной уксусной кислоты. На основании данных анализа сополимеров можно заключить, что одновременно с омылением имеет место реакция взаимодействия образовавшихся  $\text{COOH}$ - и  $\text{OH}$ -групп с образованием полилактонов по схеме



В табл. 168 представлен анализ сополимера винилацетата и малеинового ангидрида после омыления его водой. Так, из 53.9 звеньев малеинового ангидрида сополимера было найдено после омыления 46.8 звеньев со свободными  $\text{COOH}$ -группами и 7.1 звеньев со связанными  $\text{COOH}$ -группами в виде лактонов (после омыления щелочью). Из 46.1 звеньев винилацетата омылилось 29.5 звена, из них 22.4 звена было найдено в виде винилового спирта со свободной  $\text{OH}$ -группой и 7.1 звена были связаны в лактоны с 7.1 звеньями малеиновой кислоты.\*

\* Определение  $\text{COOH}$ -групп производилось потенциометрическим титрованием.

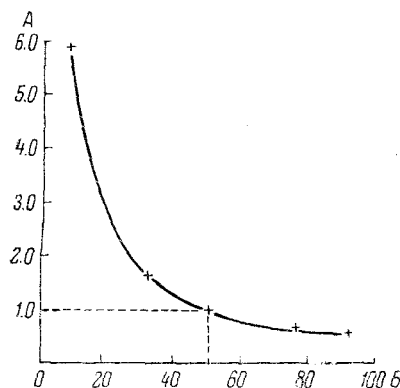


Рис. 100. Влияние состава исходной смеси мономеров на состав сополимера.

A — отношение молярных процентов малеинового ангидрида в сополимере и в исходной смеси ( $\frac{M'}{M_0}$ ); B — молярный процент малеинового ангидрида в исходной смеси ( $M_0$ ).

Таблица 168

**Анализ омыленного сополимера**  
(состав до омыления: 53.9 мол. % малеинового ангидрида, 46.1 %  
винилацетата)

| Название звена                         | Мол. %<br>звеньев | Общее содер-<br>жание кислоты<br>и спирта,<br>мол. % | Всего вини-<br>ловых произ-<br>водных |
|--|-------------------|--|---------------------------------------|
| Свободная малеиновая кислота . . . . . | 46.8              | } 53.9<br>(кислоты)                                  | } 46.1                                |
| Связанная малеиновая кислота . . . . . | 7.1               |  |                                       |
| Винилацетат . . . . .                  | 16.6              | } 29.5<br>(спирта)                                   |                                       |
| Виниловый спирт . . . . .              | 22.4              |  |                                       |
| Связанный виниловый спирт . . . . .    | 7.1               |  |                                       |
|  | 100.0             |  |                                       |

Кинетика гидратации сополимера винилацетата с малеиновым ангидридом исследовалась (в водном ацетоне) по изменению электропроводности.\* Полученные значения для константы скорости гидратации  $K$  сополимера ниже, чем для ангидрида янтарной кислоты (в тех же условиях), который по структуре близок к гидратируемому звену сополимера. От изменения молекулярного веса сополимера скорость гидратации фактически не меняется. Добавление солей уменьшает, а добавление оснований увеличивает скорость гидратации. Близость величин энергии активации гидратации ангидрида янтарной кислоты и малеинового звена сополимера указывает на общность механизма гидратации мономерного и полимерного ангидрида.

Среди других сополимеров винилацетата с ненасыщенными соединениями, содержащими одну двойную связь, следует кратко упомянуть о следующих. Соплимеры с винилметилкетонем получены\*\* при нагревании смеси мономеров при температуре  $70^\circ$  в закрытых трубках с 0.1% перекиси бензоила. Константы сополимеризации для этой пары мономеров:  $r_1$  (винилацетат) = 0.05 и  $r_2 = 7.0$ .

Винилацетат сополимеризуется также с 3-винилфеноксином (Брит. п. 644678). Сообщалось, что при сополимеризации винилацетата и винилалкилового эфира образуется только поливинилацетат.\*\*\* Однако позднее получены сополимеры винилацетата с винилалкиловыми эфирами.\*\*\*\*

Сополимеризация может проводиться в блоке, растворе, эмульсии и суспензии в присутствии перекисных и других инициаторов свободно-радикальной сополимеризации. Введение небольших добавок алкилвинилового эфира в этом случае имеет практический интерес и проводится в целях «внутренней пластификации» полимера для достижения лучшей гибкости при низких температурах. Как известно, простые виниловые эфиры полимеризуются и сополимеризуются друг с другом по ионному механизму. Соплимеризация же их со сложными виниловыми эфирами и, в частности, с винилацетатом осуществляется по радикальному механизму, в присутствии инициаторов радикальной полимеризации. Так

\* Sirkar, Palit, J. Scient. a. Industria Res., 13, 470 (1954).

\*\* Haas, Simon, J. Polymer Sci., 9, 309 (1952).

\*\*\* Voss и др., RB 32929.

\*\*\*\* К. Шильдкнехт, Сб. «Мономеры», ч. II, Изд. ИЛ, М., стр. 160 (1953).

как молекулы простых виниловых эфиров не реагируют друг с другом по радикальному механизму, то макромолекула сополимера может состоять из звеньев винилового сложноэфирного компонента или из чередующихся звеньев этого компонента со звеньями простых виниловых эфиров. Содержание простого винилового эфира в сополимере поэтому не может превышать 50 мол. %.

О сополимеризации винилхлорида с тривинилглицериновым эфиром сообщается Лосевым и Живухиным\* и о сополимеризации винилацетата с фенилвиниловым эфиром — Фаворским и Шостаковским.\*\*

При сополимеризации с тривинилглицерином (0.1—10 вес. %) в качестве инициатора применялись смеси перекиси бензоила с хлористым оловом, кадмием и висмутом, а также чистая перекись бензоила. Чистая перекись в этом случае является активной.

При отсутствии молекулярного кислорода с перекисью лаурила при температуре  $\sim 50^\circ$  были получены сополимеры винилацетата с н.-бутилвиниловым и метилвиниловым эфиром. При лабораторном получении сополимера винилацетата и изобутилвинилового эфира в эмульсии была применена следующая рецептура:\*\*\*

|  |         |
|--|---------|
| Дистиллированная вода . . . . .  | 1500 мл |
| Натриевая соль алкилсульфокислоты (с 12—14 С в алкиле) . . . . .                     | 5.0 г   |
| Двунариевая соль фосфорной кислоты . . . . .   | 5.1 »   |
| Персульфат калия . . . . .   | 5.0 »   |
| Бисульфит натрия семиводный ( $\text{NaHSO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) . . . . . | 2.0 »   |
| Винилацетат (дважды перегнаный) (2.9 мол.) . . . . .                                 | 250 »   |
| Изобутилвиниловый эфир (2 мол.) . . . . .  | 200 »   |

Вода, натриевая соль алкилсульфокислоты и фосфорнокислый натрий помещались в трехгорлую колбу емкостью 2 л, снабженную мешалкой и трубкой для отвода газа. Раствор нагревался в течение нескольких часов при температуре  $55\text{--}60^\circ$  в атмосфере азота, затем прибавлялись бисульфит, винилацетат, изобутилвиниловый эфир и персульфат. Эмульсия нагревалась при перемешивании в атмосфере азота в течение 18 час. при температуре  $55\text{--}60^\circ$ . Полученный латекс коагулировался прибавлением 150 мл 20%-го раствора хлористого кальция. Осажденный сополимер промывался водой и высушивался. Выход вязкого, желтого цвета сополимера составлял 65%. Соотношение винилацетата к винилизобутиловому эфиру в сополимере составляет 4.8 : 1.

В присутствии большого количества винилалкилового эфира скорость полимеризации винилацетата сильно снижается. Так, после нагревания при  $60^\circ$  в течение 258 час. смеси 4 г этилвинилового эфира и 1 г винилацетата в присутствии перекиси бензоила было получено менее 3% полимера.\*\*\*\*

**Сополимеризация в присутствии ионных катализаторов.** Предполагалось, что винилацетат вообще не способен к сополимеризации при применении ионного катализатора (так же как и к гомополимеризации). Однако имеется сообщение о сополимеризации винилацетата с тиофеном в присутствии фтористого бора в качестве катализатора (Амер. п. 2424691). Указывается также,\*\*\*\*\* что при сополимеризации винилацетата с этилвинило-

\* И. Лосев, С. Живухин, Труды Первой и Второй конференций по высокомолекулярным соединениям. Изд. АН СССР, М.—Л., стр. 23 (1945).

\*\* А. Фаворский, М. Шостаковский, ЖОХ, 13, 1 (1943).

\*\*\* К. Шильдкнехт, Сб. «Мономеры», ч. II, Изд. ИЛ, М., стр. 160 (1953).

\*\*\*\* Мауо и др., J. Am. Chem. Soc., 70, 1523, 1529 (1948).

\*\*\*\*\* Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк. Сополимеризация. Изд. ИЛ, М., стр. 237 (1953).

вым эфиром при 30° в присутствии  $\text{FeCl}_3$  содержание первого мономера в полимере, образовавшемся в начальной стадии процесса, составляет <4 мол. %.

Сополимеризация этой же пары в присутствии перекиси бензоила при 60° приводит к образованию сополимера, в котором (в начальной стадии процесса) содержится 80 мол. % винилацетата. Таким образом, по-видимому, в отдельных случаях и при определенных условиях винилацетат может входить в состав сополимера (в очень небольшом количестве) и при полимеризации в присутствии катализаторов ионной полимеризации.

**Сополимеризация винилацетата с диеновыми производными.** Винилацетат (как и другие сложные виниловые эфиры) с трудом вступает в сополимеризацию с диолефинами (Амер. п. 2566251). Сополимеризация винилацетата с 1,3-бутадиеном может осуществляться, например, путем двухступенчатого процесса. Водная эмульсия винилацетата полимеризуется при температуре 20—70° обычным путем. Затем добавляется эмульсия бутадиена, и сополимеризация проводится при температуре 50—90°. Сополимер осаждается при добавлении коагулянтов и промывается и высушивается обычным образом. Сополимер может содержать 50—99 % винилацетата и 1—50 % бутадиена. Вместо 1,3-бутадиена может применяться другой конъюгированный алифатический диолефин. Винилацетат сополимеризуется также с циклическими диолефинами, например с циклопентадиеном (Амер. п. 2559790), с образованием светлоокрашенных смолообразных сополимеров. Реакцию во избежание образования аддукта по реакции Дилса—Алдера рекомендуется вести при температуре 165—300°. В зависимости от назначения сополимера рекомендуется вводить большее или меньшее количество винилацетата. Так, при употреблении сополимера в нитролаках вводится ~25 % винилацетата, а при использовании в смеси с высыхающими маслами — только ~5 %.

По другим описаниям (Амер. п. 2389240), предлагается получение сополимера винилацетата и циклопентадиена, содержащего 5—56 % винилацетата. Процесс сополимеризации (Канад. п. 500809) осуществляется при нагревании смеси винилацетата и циклопентадиена при 200—300° в течение 0.5—24 часа, причем циклопентадиен входит в реакцию в форме продукта присоединения по Дилсу—Алдеру.

Сополимеризация винилацетата и других виниловых эфиров с хлоропреном изучалась Ушаковым и Трухмановой.\* Сополимеризация осуществлялась в запаянных ампулах, заполненных на 80 % объема, в массе при температуре 65° в присутствии перекиси бензоила (0.2 %). После вскрытия ампул сополимеры подвергались 2—3-кратному переосаждению из бензольного раствора (5 %-го) метанолом. Осадитель брался в шестивосьмикратном количестве. Переосажденные полимеры высушивались в вакууме, сначала при комнатной температуре, а затем при умеренном (30—40°) подогревании. Состав полимеров определялся по содержанию хлора (по методу Кариуса или микрометоду). Было установлено, что для всех исходных соотношений компонентов при избытке эфира в исходной смеси после достижения определенной конверсии, всегда постоянной для данного исходного соотношения мономеров, глубина полимеризации почти не увеличивается с увеличением длительности сополимеризации (более под-

\* С. Ушаков, Л. Трухманова, Изв. АН СССР, ОХН, № 8, 980 (1957);  
С. Ушаков, Л. Трухманова, Изв. АН СССР, ОХН, № 9, 1072 (1957).

робно это явление «предела сополимеризации» было исследовано авторами для системы винилформиат—хлоропрен; см. ниже).

При значительном увеличении количества примененного инициатора оказалось возможным несколько увеличить наблюдаемый предел полимеризации. Через 190—200 час. сополимеризации для исходного молярного соотношения винилацетат : хлоропрен, равного 10 : 1, при применении 1% перекиси бензоила происходит, после наблюдавшегося в течение 100—150 час. «предела сополимеризации», резкое скачкообразное увеличение выхода сополимера. Это явление объясняется тем, что с течением процесса полимеризации происходит постепенное обеднение реакционной смеси наиболее активным мономером — хлоропреном, так что реакционная смесь все более приближается к той критической концентрации хлоропрена, при которой наблюдается явление «предела сополимеризации».

Поскольку оба типа существующих в системе полимерных радикалов предпочитают реагировать с хлоропреном, концентрация его в этот момент очень мала; дальнейшая реакция сополимеризации в принятых авторами условиях опытов происходит весьма медленно, с экспериментально не обнаруживаемыми скоростями. После того как в реакционной смеси не останется мономера хлоропрена, растущие полимерные радикалы могут реагировать уже только с мономером винилацетата. При малой концентрации инициатора период, в течение которого оставшийся мономер хлоропрена входит в реакцию, затягивается на долгое время. При увеличении же концентрации инициатора вероятность взаимодействия мономера хлоропрена с растущими полимерными радикалами значительно возрастает, что ведет к сокращению периода «предела сополимеризации». Константы сополимеризации винилацетата и хлоропрена были определены авторами по методу подобранной кривой. Кривая сополимеризации системы винилацетат—хлоропрен изображена на рис. 101.

Константы сополимеризации для системы винилацетат ( $M_1$ )—хлоропрен ( $M_2$ ), найденные по методу подобранной кривой, равны:  $r_1 = 0.01 \pm \pm 0.01$ ,  $r_2 = 50 \pm 10$ . Эти константы показывают, что полимерные радикалы, оканчивающиеся как звеном винилацетата, так и звеном хлоропрена, значительно быстрее реагируют с мономером хлоропрена, чем с мономером винилацетата. Таким образом, тенденция к чередованию звеньев проявляется только со стороны винилацетата и сополимер всегда оказывается обогащенным хлоропреном по сравнению с его содержанием в мономерной смеси.

Сополимеры хлоропрена с винилацетатом, содержащие 80—98 мол.% хлоропрена, растворимы в бензоле, толуоле, пиридине и не растворимы в метиловом и этиловом спиртах и этиловом эфире, частично растворимы в ацетоне. Сополимеры, содержащие 3—12 мол.% хлоропрена, растворимы в ацетоне, метиловом и этиловом спиртах, бензоле и не растворимы в эти-

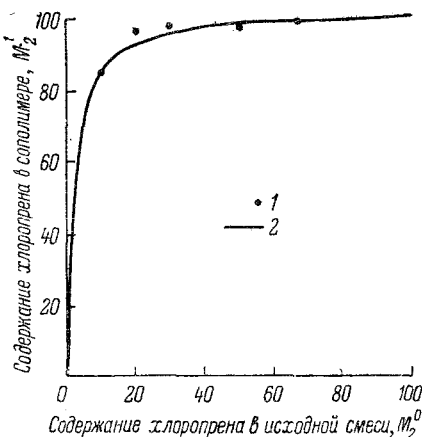


Рис. 101. Кривая сополимеризации системы хлоропрен—винилацетат.

1 — экспериментальные точки; 2 — рассчитанная система для  $r_1=0.01$  и  $r_2=50$ .



ловом эфире. Таким образом, по мере увеличения содержания звеньев винилацетата увеличивается растворимость сополимера в полярных растворителях. Температура стеклования сополимеров, содержащих 5—30 мол. % винилацетата, мало отличается от температуры стеклования полихлоропрена ( $-43.5^\circ$ ).

Были получены также \* сополимеры винилацетата с 2-изопропенилфураном, 2-изопропенилбензофураном, 2-винилхинолином, 4-метил-5-винилтиазолом.

**Сополимеризация других сложных виниловых эфиров (кроме винилацетата).** Все сложные виниловые эфиры в большей или меньшей степени способны к таким же реакциям сополимеризации, как и винилацетат.

**Винилформат** сополимеризуется с хлористым винилом при любых соотношениях.\*\*

С малеиновым ангидридом винилформат сополимеризуется в молярном соотношении 1 : 1 (Амер. п. 2562853). Сополимеризация винилформата с этиленгликольмалеинатом изучалась Ушаковым и Миценгендлер.\*\*\* При этом вследствие полиреактивности этиленгликольмалеината получались пространственные полимеры. Имеются указания на возможность получения сополимеров винилформата с этиленом (Амер. п. 2396785) и тетрафторэтиленом (Амер. п. 2468664).

Штарквезером и другими \*\*\*\* был получен путем эмульсионной полимеризации сополимер винилформата с дивинилом.

Сополимеризация винилформата с дивинилом изучалась Ушаковыми и Ивановым.\*\*\*\*\* В работе была предпринята попытка провести совместную полимеризацию дивинила с винилформатом в массе мономеров, с применением окислительно-восстановительной системы.

Дивинил предварительно очищался от псевдобутиленов обработкой однохлористой медью с последующей перегонкой и пропусканием через систему склянок с 10%-й серной кислотой, дистиллированной водой и колонок с твердой щелочью и хлористым кальцием.

Винилформат имел постоянную точку кипения  $46^\circ$  (с колебаниями  $0.1^\circ$ ),  $d_4^{20} = 0.9582$ ,  $n_D^{20} = 1.3845$  и содержание мономера 99.9%. Перед использованием для полимеризации он отгонялся от ингибитора (гидрохинона).

Для сополимеризации использовалась система, содержащая гидроперекись изопропилбензола (0.3%), диоксималеиновую кислоту ( $+2H_2O$ ) (0.3%) и нафтенат железа ( $Fe^{++}$ ) (0.2 мол. на 1 мол. гидроперекиси изопропилбензола).

Предварительно очищенные и свежеперегранные мономеры и другие компоненты реакции загружались в сухие и специально очищенные (промытые хромовой смесью и продутые острым паром) ампулы. В присутствии перекиси бензоила (0.2%) сополимер удалось получить лишь путем длительного нагревания смеси мономеров при  $120^\circ$  в молярном соотношении дивинила ( $M_1$ ) к винилформату ( $M_2$ ), равном 1 : 1 (в течение 400 час.). Сополимер представлял собой мягкую, белую, эластическую массу с желтоватым оттенком. Он хорошо растворим в бензоле, хуже в бензине и

\* Bachman и др., Ind. Eng. Chem., 43, 997 (1951).

\*\* K. Schildknecht, Vinyl and related Polymers. New York (1952).

\*\*\* С. Ушаков и С. Миценгендлер, ЖПХ, 20, 1261 (1947).

\*\*\*\* Starkweather и др., Ind. Eng. Chem., 39, 2, 210 (1947).

\*\*\*\*\* С. Ушаков, С. Иванов, Изв. АН СССР, ОХН, № 12, 1465 (1957).

Состав сополимеров дивинила ( $M_1$ ) с винилформатом ( $M_2$ )

| Инициаторы<br>полимеризации   | Температура,<br>°С | $M_1$<br>$M_2$ | Время сополи-<br>меризации, час. | Выход, %              | Элементарный<br>состав, % |       |      | Состав сополимера,<br>мол. % |       |                         |       | Не прореаги-<br>ровавшие моно-<br>меры, $\times 10^2$ |       | Молярная доля<br>$m_2$ в сополимере | Молярная доля<br>$M_2$ в смеси мо-<br>номеров |
|---|--------------------|----------------|----------------------------------|-----------------------|---------------------------|-------|------|------------------------------|-------|-------------------------|-------|---|-------|-------------------------------------|---|
|   |                    |                |                                  |                       | С                         | Н     | О    | органическое<br>соединение   |       | омыление<br>0,1 н. NaOH |       | $M_1$   | $M_2$ |                                     |   |
|   |                    |                |                                  |                       |                           |       |      | $m_1$                        | $m_2$ | $m_1$                   | $m_2$ |   |       |                                     |   |
|   |                    |                |                                  |                       |                           |       |      |                              |       |                         |       |   |       |                                     |   |
| Перекись бензоила (0,2%)  | 120                | 1:1            | 400                              | 17,4                  | 84,9                      | 11,0  | 4,1  | 92,0                         | 8,0   | 91,0                    | 9,0   | 34,0  | 48,6  | 0,08                                | 0,7   |
| Гидроперекись изопропилабен-<br>зола (0,3%) + бензол<br>(0,3%) + нафтаген жезла<br>(0,2 мол. на 1 мол. гидро-<br>перекиси)                | 120                | 1:1            | 300                              | 10,9                  | 79,45                     | 11,07 | 9,48 | 80,5                         | 19,5  | —                       | —     | 41,2  | 47,8  | 0,195                               | 0,5   |
|   | 120                | 1:4            | 300                              | Не заполимеризовалось |                           |       |      | —                            | —     | —                       | —     | —   | —     | —                                   | 0,8   |
| ДОМК* (0,3%) + гидропере-<br>кись изопропилабензола<br>(0,3%) + нафтаген жезла<br>(0,2 мол. на 1 мол. гидро-<br>перекиси)                 | 120                | 4:1            | 72                               | 7,4                   | 83,16                     | 11,02 | 5,82 | 88,5                         | 11,5  | —                       | —     | 73,5  | 19,2  | 0,115                               | 0,2   |
|   | 65                 | 4:1            | 300                              | 16,2                  | 83,1                      | 11,0  | 5,9  | 88,3                         | 11,7  | 86,9                    | 13,1  | 65,7  | 18,1  | 0,117                               | 0,2   |
|   | 85                 | 4:1            | 140                              | 12,0                  | 81,5                      | 11,1  | 7,4  | 84,8                         | 15,2  | 84,0                    | 16,0  | 69,8  | 18,1  | 0,152                               | 0,2   |
| Диэтиловый эфир ДОМК<br>(0,3%) + гидроперекись изо-<br>пропилабензола (0,3%) + наф-<br>тенат жезла (0,02 мол. на<br>1 мол. гидроперекиси) | 85                 | 1:1            | 150                              | 9,7                   | 82,6                      | 10,9  | 6,5  | 87,4                         | 12,6  | 87,0                    | 13,0  | 41,5  | 48,8  | 0,126                               | 0,5   |
|   | 85                 | 1:1            | 100                              | 10,1                  | 79,8                      | 10,7  | 9,5  | 81,1                         | 18,9  | 80,7                    | 19,3  | 41,8  | 48,1  | 0,189                               | 0,5   |

\* ДОМК — диоксималеиновая кислота.

эфире и не растворим в ацетоне. В хлороформе сополимер набухает. Из бензольного раствора он осаждается метанолом и этанолом.

В присутствии системы бензоин + гидроперекись изопропилбензола + нафтенат железа сополимер был получен при 120° при молярных соотношениях  $\frac{M_1}{M_2} = 1$  : и 4 : 1. Состав сополимера представлен в табл. 169.

При значительном преобладании винилформиата  $\frac{M_1}{M_2} = 1 : 4$  и меньше сополимеризация не имела места даже при 120°.

Отмечено, что сополимеризация протекает быстрее при молярном соотношении  $\frac{M_1}{M_2} = 4 : 1$  (72 час.) и замедляется по мере увеличения содержания винилформиата в исходной смеси. При молярном соотношении  $\frac{M_1}{M_2} = 1$  реакция сополимеризации протекает примерно в 4 раза медленнее (300 час.).

Более эффективной оказалась система, состоящая из диоксималеиновой кислоты (или ее диэтилового эфира), гидроперекиси изопропилбензола и нафтената железа. Однако при комнатной температуре в присутствии этой системы сополимеризации дивинила с винилформиатом не наблюдалось. При 65° заметное изменение вязкости и образование вязкой, липкой, текучей массы в ампулах наблюдалось через 100 час. При повышенных температурах (85, 120°) скорость сополимеризации соответственно возрастала.

Таким образом, применение диоксималеиновой кислоты и ее диэтилового эфира вместо бензоина ведет к более быстрому протеканию процесса полимеризации. Максимальный выход сополимера получен при молярном соотношении  $\frac{M_1}{M_2} = 2 : 1$  (за 50 час. 18,5%). Состав сополимеров приведен в табл. 170.

Полученные продукты растворимы в бензоле и совершенно не растворимы в ацетоне и хлороформе, даже при длительной экстракции при температурах их кипения. Как известно, поливинилформиат растворим в ацетоне и хлороформе и не растворим в бензоле.

Таблица 170

Состав и характеристические вязкости сополимеров, полученных в системе: диоксималеиновая кислота + гидроперекись изопропилбензола + нафтенат железа при температуре 120° за 50 час.

| $\frac{M_1}{M_2}$ | Выход сополимера, % | Анализ сополимера, % |      |     | Состав сополимеров, мол. % |       |                      |       | Не прореагировало мономеров, мол. $\times 10^3$ |       | Характеристическая вязкость, $[\eta]$ |
|-------------------|---------------------|----------------------|------|-----|----------------------------|-------|----------------------|-------|---|-------|---------------------------------------|
|                   |                     | C                    | H    | O   | органическое сожжение      |       | омыление 0.1 н. NaOH |       | $M_1$   | $M_2$ |                                       |
|                   |                     |                      |      |     | $m_1$                      | $m_2$ | $m_1$                | $m_2$ |   |       |                                       |
| 1:1               | 11.0                | 83.2                 | 10.8 | 6.0 | 88.8                       | 11.2  | 88.6                 | 11.4  | 40.2  | 48.7  | 1.63                                  |
| 2:1               | 18.5                | 84.6                 | 11.0 | 4.4 | 91.5                       | 8.3   | 92.7                 | 7.3   | 49.7  | 31.8  | 4.57                                  |
| 4:1               | 16.2                | 84.8                 | 11.0 | 4.2 | 91.6                       | 8.4   | 93.3                 | 6.7   | 65.1  | 18.6  | 3.03                                  |

Заполимеризованные в ампулах продукты имели вид прозрачной, густой, вязкой жидкости и представляли собой гомогенный раствор сополимера в смеси мономеров.

Переосажденные и высушенные образцы сополимеров представляли собой белые, эластичные, каучукоподобные массы с легким желтоватым или коричневым оттенком.

Данные характеристической вязкости бензольных растворов показывают, что полученные сополимеры имели значительный молекулярный вес. Наибольшее значение характеристической вязкости имеет сополимер, полученный при молярном соотношении  $\frac{M_1}{M_2} = 2 : 1$ .

Применение стеарата железа вместо нафтената показало, что, несмотря на его плохую растворимость в смеси мономеров, процесс сополимеризации протекал значительно быстрее, чем с нафтенатом железа, а выход сополимера соответственно возрастал за 50 час. при  $120^\circ$  с 16.2 до 88.2% (табл. 171).

Таблица 171

Сравнительное влияние химической природы радикала, связанного с железом, на состав и характеристическую вязкость сополимеров

| Природа радикала,<br>связанного с же-<br>лезом | $\frac{M_1}{M_2}$ | Про-<br>цент<br>превра-<br>щения | Элементарный<br>состав, % |      |      | Содержание мономерных<br>групп в сополимере, мол. % |                  |                       |                  | [ $\eta$ ] |
|--|-------------------|----------------------------------|---------------------------|------|------|---|------------------|-----------------------|------------------|------------|
|  |                   |                                  | C                         | H    | O    | по данным<br>органического<br>сжигания              |                  | по данным<br>омыления |                  |            |
|  |                   |                                  |                           |      |      | дивинил   | винил-<br>формат | дивинил               | винил-<br>формат |            |
| Нафтенат . . . . .                             | 2 : 1             | 18.5                             | 84.6                      | 11.0 | 4.4  | 91.5  | 8.5              | 92.7                  | 7.3              | 4.57       |
| Стеарат . . . . .                              | 2 : 1             | 88.2                             | 79.1                      | 10.8 | 10.1 | 80.1  | 19.9             | 78.2                  | 21.8             | 4.10       |
| Нафтенат . . . . .                             | 4 : 1             | 16.2                             | 84.8                      | 11.0 | 4.2  | 91.6  | 8.4              | 93.3                  | 6.7              | 3.03       |
| Стеарат . . . . .                              | 4 : 1             | 82.0                             | 82.9                      | 10.7 | 6.4  | 88.0  | 12.0             | 86.8                  | 13.2             | 3.10       |

Сополимер, полученный при молярном соотношении дивинила и винилформата  $\frac{M_1}{M_2} = 4 : 1$  при  $120^\circ$  в присутствии диоксималеиновой кислоты, гидроперекиси изопропенилбензола и стеарата железа, был подвергнут фракционированию методом осаждения при постоянной температуре ( $20^\circ$ ) и перемешивании, причем оказалось, что при фракционировании происходит распределение фракций по молекулярному весу (химический состав фракций практически не меняется).

Сополимеризация винилформата и других сложных виниловых эфиров с хлоропреном изучалась Ушаковым и Трухмановой.\* Сополимеризация осуществлялась в блоке, в запаянных ампулах в присутствии перекиси бензоила (0.2%) при температуре  $65^\circ$ . Полимеризация продолжалась 7—30 час. При избытке винилформата (начиная с соотношения хлоропрен : винилацетат, равного 1 : 2) получились сополимеры, не раство-

\* С. Ушаков, Л. Трухманова. Изв. АН СССР, ОХН, № 8,980 (1957); № 9, 1072 (1957).

римые в смеси мономеров. Для получения сополимеров в чистом виде последние подвергались двух-трехкратному переосаждению из бензольного раствора. Лишь для сополимеров, содержащих большое количество винилформиата, в качестве растворителя применялся ацетон или хлороформ.

Таблица 172  
Пределы сополимеризации  
для системы  
хлоропрен—винилформиат

| Исходное молекулярное отношение хлоропрена к винилформиату | Содержание хлоропрена в исходной смеси, мол. % | Максимальная глубина полимеризации, % |
|--|--|---------------------------------------|
| 4:1  | 80   | 50                                    |
| 1:1  | 50   | 30                                    |
| 1:4  | 20   | 10—12                                 |
| 1:10   | ~10  | 6—7                                   |
| 1:20   | ~5   | 3—4                                   |
| 1:50   | ~2   | 0.1                                   |

Осадителем для большинства эфиров являлся метанол. Состав высушенных сополимеров определялся по содержанию хлора. Явление предела сополимеризации, отмеченное выше для изученной теми же авторами системы винилацетат—хлоропрен, изучалось более подробно для системы винилформиат—хлоропрен. Пределы сополимеризации, наблюдаемые при различных составах исходной смеси этой системы, приведены в табл. 172.

Увеличение продолжительности сополимеризации для опытов с избытком винилформиата в исходной смеси вызывает лишь образование спитых

нерастворимых полимеров. Из рис. 102 видно, что при уменьшении содержания хлоропрена в исходной смеси происходит снижение наблюдаемого предела сополимеризации. Минимальный предел сополимеризации наблюдается при 2 мол. % хлоропрена в исходной смеси. В этом случае за 50 час. выход сополимера составляет лишь 0.1 %. Уже небольшое добавление хлоропрена к винилформиату очень сильно замедляет полимеризацию эфира, тогда как добавление небольшого количества эфира к хлоропрену влияет на полимеризацию последнего незначительно. Максимальное замедление сополимеризации происходит при содержании до 2 мол. % хлоропрена в исходной смеси.

Известно, что реакционная способность мономеров тем больше, а их радикалов тем меньше, чем больше в них эффект сопряжения. Поэтому мономер хлоропрена значительно реакционноспособнее мономера винилформиата, а радикал винилформиата значительно активнее радикала хлоропрена. При избытке винилформиата в исходной смеси хлоропрен склонен реагировать с обоими типами растущих полимерных радикалов, образуя относительно стабильный неактивный полимерный радикал, оканчивающийся звеном хлоропрена. Этот полимерный радикал обладает малой склонностью к взаимодействию

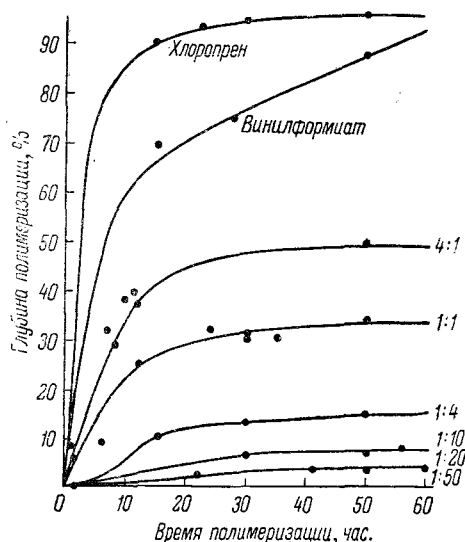


Рис. 102. Зависимость глубины сополимеризации смеси хлоропрена и винилформиата от продолжительности реакции для различных составов исходной смеси (температура 65°, содержание перекиси бензола 0.2%).

с неактивным мономером винилформиата, преобладающим в смеси. В результате этого скорость сополимеризации значительно снижается.

Когда концентрация мономера хлоропрена возрастает, влияние замедления постепенно уменьшается, так как образующиеся неактивные полимерные радикалы, оканчивающиеся звеном хлоропрена, уже способны реагировать и с мономером хлоропрена, имеющимся в большем количестве. Концентрация инициатора оказывает такое же влияние на предел сополимеризации с винилформиатом и другими сложными виниловыми эфирами, как и в системе винилацетат—хлоропрен (рассмотренной выше). Добавка растворителей и изменение температуры реакции, сказываясь на скорости реакции сополимеризации, оказывает незначительное влияние на состав сополимера. Константы сополимеризации были найдены авторами методом «подобранной кривой» для нескольких пар сложных виниловых эфиров и хлоропрена при температуре 65° и приведены в табл. 173.

Таблица 173

Константы сополимеризации сложных виниловых эфиров с хлоропреном

| M <sub>1</sub>       | M <sub>2</sub> | r <sub>1</sub> | r <sub>2</sub> |
|----------------------|----------------|----------------|----------------|
| Винилформиат . . . . | Хлоропрен      | 0.01 ± 0.01    | 30 ± 5         |
| Винилацетат . . . .  | »              | 0.01 ± 0.01    | 50 ± 10        |
| Винилпропионат . . . | »              | 0.05 ± 0.05    | 70 ± 10        |
| Винилбутират . . . . | »              | 0.02 ± 0.02    | 90 ± 2         |

Относительные активности мономеров ( $\frac{r_1}{r_2}$ ) с различными радикалами приведены в табл. 174.

Таблица 174

Относительные активности мономеров с различными радикалами

| Мономер             | Радикал        |                   |                  |                          |                   |
|---------------------|----------------|-------------------|------------------|--------------------------|-------------------|
|                     | хлоро-<br>прен | винил-<br>формиат | винил-<br>ацетат | винил-<br>пропио-<br>нат | винил-<br>бутират |
| Хлоропрен . . . . . | 1.0            | 100               | 100              | 20                       | 50                |
| Винилформиат . . .  | 0.0333         | 1.0               |                  |                          |                   |
| Винилацетат . . . . | 0.02           |                   | 1.0              |                          |                   |
| Винилпропионат . .  | 0.0142         |                   |                  | 1.0                      |                   |
| Винилбутират . . .  | 0.0111         |                   |                  |                          | 1.0               |

Растворимость сополимеров винилформиата с хлоропреном сильно изменяется в зависимости от их состава. Соплимеры всех составов растворимы в хлороформе. Соплимеры, содержащие 80—96 мол. % хлоропрена, растворимы в бензоле, дихлорэтано, хлороформе, четыреххлористом углероде, диоксане, пиридине и не растворимы в спиртах (метиловом, этиловом). Соплимеры с 5—10 мол. % хлоропрена растворимы в ацетоне, диок-

сане и хлороформе и не растворимы в бензоле, дихлорэтано, метаноле и этаноле. Сополимеры винилпропионата с хлоропреном с 89—69 мол. % хлоропрена растворимы в бензоле, пиридине, диоксане и не растворимы в метиловом и этиловом спиртах и ацетоне. Сополимеры винилбутирата, содержащие 88—98 мол. % хлоропрена, растворимы в бензоле, пиридине, диоксане и не растворимы в метиловом и этиловом спиртах и ацетоне. Таким образом, все сополимеры растворимы в органических растворителях, причем по мере увеличения в сополимере содержания сложного винилового эфира растворимость в неполярных растворителях уменьшается, а в полярных увеличивается. Температура стеклования сополимеров при содержании до 25—30 мол. % сложного эфира практически не повышается (по сравнению с чистым хлоропреном).

Описывается (Брит. п. 469976) сополимеризации винилбутирата с 2-хлор-1,3-бутадиеном в эмульсии. Например, смесь 1000 ч. винилбутирата, 200 ч. 2-хлор-1,3-бутадиена, 0,5 ч. перекиси бензоила, 1000 ч. воды и 2 ч. гидролизованного (до коэффициента омыления 80—100) поливинилацетата нагревается при 60—70° в течение 25 час. при энергичном перемешивании. Получается стабильный латексоподобный продукт, из которого твердый сополимер может быть выделен путем коагуляции.

Сополимеризация винилформиата, винилбензоата и винил-2-этилгексоата с акрилонитрилами изучалась\* по общему методу сополимеризации в блоке в атмосфере азота. Сополимеризация проводилась до небольшой степени конверсии. Образовавшийся сополимер выделялся выливанием реакционной смеси в осадитель (спирт). После фильтрации выпавший сополимер растирался в порошок с новыми порциями спирта, вновь отфильтровывался, высушивался в чашке для выпаривания при 60° в токе воздуха и анализировался на содержание азота. Константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  рассчитывались по дифференциальному уравнению методом «подобранной кривой» (табл. 175).

Таблица 175

Константы сополимеризации различных мономеров  
с акрилонитрилом

| $M_1$                         | $M_2$         | $r_1$            | $r_2$           |
|-------------------------------|---------------|------------------|-----------------|
| Винилформиат . . .            | Акрилонитрил. | $0.04 \pm 0.005$ | $3.00 \pm 0.05$ |
| Винилацетат . . . .           | »             | $0.02 \pm 0.02$  | $6 \pm 2$       |
| Винилбензоат . . .            | »             | $0.05 \pm 0.005$ | $5.0 \pm 0.05$  |
| Винил-2-этилгексоат . . . . . | »             | $0.01 \pm 0.01$  | $12 \pm 2$      |

Сравнительно высокое значение  $r_1$  (0.05) для системы винилбензоат—акрилонитрил указывает на стабильность присоединения ароматических ядер к радикалу-аддуктору.

Сополимеризация винилформиата, винилпропионата и винилбутирата с винилкарбазолом изучалась Ушаковым и Николаевым.\*\*

\* Chapin и др., J. Polymer Sci., 4, 597 (1949).

\*\* С. Ушаков, А. Николаев, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 83 (1956).

Опыты по сополимеризации проводились в массе в запаянных стеклянных ампулах, обработанных теплой хромовой смесью, пропаренных и высушенных при температуре  $120^{\circ}$ . Полимеризация велась при  $100^{\circ}$  в присутствии 0.5% перекиси бензоила. Сополимеры очищались переосаждением из бензольного раствора петролейным эфиром и анализировались на содержание азота. Было изучено влияние состава исходной смеси на скорость полимеризации. Продолжительность реакции составляла 9 час. Результаты опытов представлены на рис. 103.

Из рис. 103 видно, что при одних и тех же условиях скорость полимеризации чистых мономеров и их смесей возрастает в гомологическом ряду мономеров: винилформиат > винилацетат > винилпропионат > винилбутират. Даже небольшие добавки винилкарбазола к сложным виниловым эфирам резко снижают скорость процесса. Снижение скорости сополимеризации происходит до определенного минимума, характерного для каждой пары мономеров. Например, для системы винилформиат—винилкарбазол выход сополимера снижается с 85 до 11%.

Дальнейшее увеличение концентрации винилкарбазола в исходной смеси снова приводит к повышению скорости процесса. Минимум скорости полимеризации зависит от природы мономера, увеличиваясь с возрастанием длины углеводородной цепочки эфирного остатка и сдвигаясь в сторону больших концентраций винилкарбазола в исходной смеси.

Для системы винилпропионат—винилкарбазол и винилбутират—винилкарбазол при принятых температурах и продолжительности опыта в определенных пределах исходных соотношений компонентов полимеризации мономеров вовсе не наблюдается. Скорость сополимеризации практически падает до нуля. По-видимому, винилкарбазол как мономер реакционноспособнее виниловых эфиров в силу воздействия многочисленных двойных связей молекул на виниловую группу, а радикалы виниловых эфиров значительно реакционноспособнее радикалов винилкарбазола. Влияние числа двойных связей в молекуле на реакционную способность некоторых виниловых соединений было показано Котоном и Киселевой \* на примере полимеризации винилнафталинов. Оказалось, что реакционная способность винилнафталинов уменьшается с уменьшением числа двойных

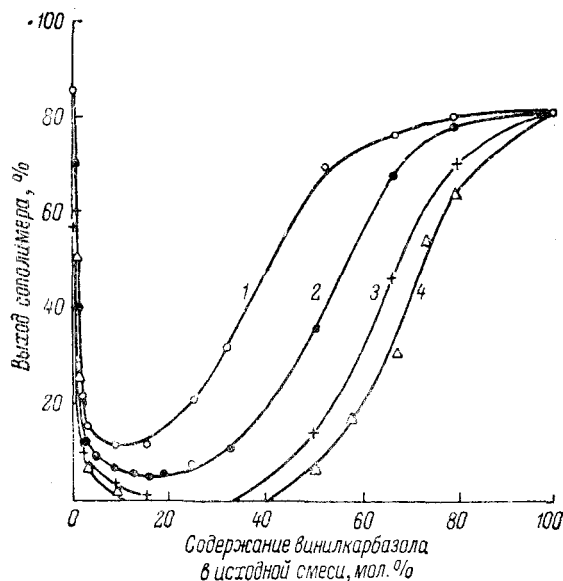


Рис. 103. Зависимость скорости сополимеризации от содержания винилкарбазола в исходной смеси.

1 — винилформиат—винилкарбазол; 2 — винилацетат—винилкарбазол; 3 — винилпропионат—винилкарбазол; 4 — винилбутират—винилкарбазол.

\* М. Котон, Г. Киселева, ДАН СССР, 88, 465 (1953).



связей в молекуле. Полностью же гидрированный винилнафталин почти совсем не полимеризуется.

Вследствие значительной скорости, с которой протекает реакция присоединения молекул винилкарбазола к радикалам виниловых эфиров, уже при малых концентрациях винилкарбазола возникают малоактивные полимерные радикалы винилкарбазола. Поэтому уменьшение скорости взаимодействия полимерного радикала винилкарбазола с молекулами виниловых эфиров (молекул винилкарбазола мало вследствие концентрационных условий) по сравнению со скоростью присоединения молекул виниловых эфиров к соответствующим радикалам приводит к замедлению общей скорости совместной полимеризации.

Сказанное позволяет сделать вывод о том, что сополимеры, полученные в подобных системах, должны иметь меньший молекулярный вес, чем полимеры из чистых мономеров. Степень полимеризации зависит от соотношения скоростей роста и обрыва цепей, поэтому уменьшение скорости роста цепей должно привести к понижению молекулярного веса сополимеров.

Наблюдаемое понижение скорости совместной полимеризации винилкарбазола и сложных виниловых эфиров объясняется увеличением скорости взаимодействия радикалов виниловых эфиров с винилкарбазолом в ряду винилбутират > винилпропионат > винилацетат > винилформиат и образования вследствие этого малоактивных полимерных радикалов винилкарбазола.

Исследованные системы охарактеризованы константами сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$ . Определение их производилось графическим путем по данным опытов сополимеризации (табл. 176).

Из рассмотрения значений  $r_1$  и  $r_2$  видно, что винилкарбазол присоединяется к своему собственному радикалу и радикалу сложного винилового эфира значительно быстрее, чем виниловый эфир к соответствующему радикалу и радикалу винилкарбазола, но в ряду мономеров винилформиат—винилацетат—винилпропионат—винилбутират происходит постепенное увеличение тенденции присоединения мономера винилкарбазола к радикалу винилового эфира (уменьшение  $r_1$ ) и радикала винилкарбазола к мономеру винилового эфира.

Таблица 176

Константы сополимеризации сложных виниловых эфиров  
с винилкарбазолом

| Система                      | Температура, °C | $r_1$             | $r_2$             | $r_1 r_2$ |
|------------------------------|-----------------|-------------------|-------------------|-----------|
| Винилформиат—винилкарбазол   | 100             | $0.196 \pm 0.004$ | $4.220 \pm 0.160$ | 0.827     |
| Винилпропионат—винилкарбазол | 100             | $0.076 \pm 0.018$ | $1.680 \pm 0.140$ | 1.128     |
| Винилбутират—винилкарбазол   | 100             | $0.059 \pm 0.020$ | $1.280 \pm 0.030$ | 0.074     |

Таким образом, при сополимеризации сложных виниловых эфиров с винилкарбазолом с усложнением цепи эфира происходит уменьшение  $r_1$  и  $r_2$ . Такое же наблюдение было сделано Чапиным и другими\* при изучении сополимеризации винилформиата, винилацетата, винилбензоата и винил-2-этилгексоата с акрилонитрилом, установившими, что константы

\* Chapin и др., J. Polymer Sci., 4, 597 (1949).

сополимеризации сложных виниловых эфиров к радикалу акрилонитрила уменьшаются по мере увеличения длины цепи эфира (а константы сополимеризации акрилонитрила при этом увеличиваются). Однако при сополимеризации сложных виниловых эфиров с хлоропреном (Ушаков и Трухманова) наблюдалось, что с увеличением молекулярного веса кислотного остатка винилового эфира происходит увеличение тенденции присоединения хлоропрена к своему радикалу (константа  $r_2$  увеличивается). Указанное различие в поведении сложных виниловых эфиров при их сополимеризации объясняется, по-видимому, различной природой второго компонента сополимеризации (винильного или дивинильного) и различным поведением радикалов с двойной винильной связью (различное распределение электронной плотности в радикалах и молекулах). Однако рациональное объяснение указанного явления в настоящее время дать еще невозможно.

Виниловые эфиры жирных кислот с длинной цепью показали способность легко вступать в сополимеризацию с рядом других мономеров, например с другими сложными виниловыми эфирами, с хлористым винилом, акрилонитрилом, акриловой кислотой, малеиновым ангидридом. При этом могут быть получены сополимеры, обладающие широким диапазоном физических свойств, предлагаемые для применения в качестве адгезивов, покрытий, для аппретирования текстильных материалов, улучшения свойств смазочных масел, водопроницаемых составов (из сополимеров винилстеарата с малеиновым ангидридом) и др.

Была установлена возможность сополимеризации виниловых эфиров олеиновой кислоты, кислот из льняного, хлопкового, соевого, таллового масел (полученных винилированием по Реппе) с бутадиеном, стиролом, метилметакрилатом, акрилонитрилом, особенно в тех случаях, когда количество винилового эфира не превышало 30% от суммы мономеров. Сополимеризация велась в эмульсии в присутствии персульфатов\* при температуре 30—50°. Сополимер виниллаурата с метилакрилатом, полученный в эмульсии с перуксусной кислотой в качестве инициатора при температуре 90°, оказался менее хрупким при низких температурах и более водостойким, чем полиметилакрилат (Герм. п. 593399).

Сополимеризация винилстеарата в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты, при температуре 70° с метилакрилатом, акрилонитрилом и диизопропилмалеатом изучалась\*\* в целях определения констант сополимеризации. Найденные величины констант приведены в табл. 177.

Таблица 177

Константы сополимеризации винилстеарата с другими мономерами

| $M_1$         | $M_2$               | $r_1$ | $r_2$  |
|---------------|---------------------|-------|--------|
| Винилстеарат. | Метилакрилат.       | 0.03  | 5.8    |
| »             | Акрилонитрил.       | 0.03  | 4.3    |
| »             | Диизопропил-малеат. | 0     | 0.0075 |

\* Powers, Ind. Eng. Chem., 38, 837 (1946).

\*\* Witnauer и др., J. Polymer Sci., 20, 213 (1956).

Исследовалась также сополимеризация винилпеларгоната, винилстеарата, винилундецилената, виниллевулината и винилпиноната с винилхлоридом, винилиденхлоридом, акрилонитрилом, бутадиеном и стиролом.\*

Полимеризация проводилась в атмосфере азота (если один из мономеров был газообразным, то в его атмосфере, с предварительной продувкой сосуда этим же мономером для удаления кислорода) при 60°. В качестве инициатора применялась перекись бензоила в количестве 15—30 мг на 10 г смеси мономеров.

Полимеризация проводилась в растворе бензола — 5 мл на 10 мл смеси мономеров; в опытах по сополимеризации с акрилонитрилом в качестве растворителя применялся диметилформамид или же его смесь с бензолом (по 5 мл каждого на 10 мл смеси мономеров). Полимер осаждался метанолом. Очистка производилась переосаждением, сушка — вымораживанием или с помощью глубокого вакуума. Состав сополимера определялся на основании элементарного анализа.

Все исследованные виниловые эфиры хорошо сополимеризовались с хлористым винилом, причем сополимеры в зависимости от содержания хлористого винила были или хрупкими (при больших содержаниях  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ), или вязкими пластическими продуктами. Сополимеры растворялись в тетрагидрофуране и диоксане, а сополимеры с высоким содержанием виниловых эфиров растворялись и в бензоле.

С винилиденхлоридом сополимеризация проходила хуже: значительное содержание виниловых эфиров в сополимерах достигалось лишь в случаях высокой концентрации их в исходной смеси. Сополимеры растворялись в обычных растворителях лучше, чем поливинилиденхлорид. Сополимеры с акрилонитрилом, несмотря на более высокое содержание виниловых эфиров, чем в сополимерах с винилиденхлоридом, представляли собой порошкообразные или твердые хрупкие продукты.

Сополимеры с бутадиеном имели низкий молекулярный вес и представляли собой липкие продукты или вязкие жидкости. Содержание виниловых эфиров в полимере низкое (4—5 мол.%) даже при высоком содержании их в исходной смеси (70 мол.%). Сополимеры со стиролом содержали незначительное количество виниловых эфиров и по свойствам не отличались от полистирола.

Константы сополимеризации для изученных виниловых эфиров приводятся в табл. 178.

С о п о л и м е р и з а ц и я в и н и л т р и ф т о р а ц е т а т а (Брит. п. 589197) с мономерами, содержащими не менее одной этиленовой связи, может осуществляться в присутствии перекисных инициаторов или под действием ультрафиолетового облучения всеми обычными методами (в блоке, растворителе, суспензии или эмульсии). Соотношение мономеров может варьировать в широких пределах, но не рекомендуется вводить в сополимеризацию более 50% винилтрифторацетата. Например, смесь 45 г винилтрифторацетата, 225 г метилметакрилата и 0.6 г перекиси бензоила нагревается при температуре 45° в атмосфере азота в течение 18 час. В результате получается 300 г сополимера, растворимого в ацетоне, циклогексаноне и бутилацетате.

Описывается (Брит. п. 601807) сополимеризация винилового эфира тетрафторциклобутановой кислоты с другими ненасыщенными мономерами в присутствии перекисных инициаторов при нагревании. Сополимериза-

\* Marvel, De Pierri, J. Polymer Sci., 27, 39 (1958).

Таблица 178

## Константы сополимеризации виниловых эфиров

| $M_1$             | $M_2$            | $r_1$             | $r_2$             |
|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| Виниллевулинат.   | Винилихорид.     | $0.419 \pm 0.002$ | $1.40 \pm 0.004$  |
| Винилпеларгонат.  | »                | $0.282 \pm 0.035$ | $1.16 \pm 0.06$   |
| Винилпинонат.     | »                | $0.446 \pm 0.028$ | $1.458 \pm 0.04$  |
| Винилундециленат. | »                | $0.358 \pm 0.065$ | $1.06 \pm 0.05$   |
| Винилстеарат.     | »                | $0.290 \pm 0.025$ | $0.745 \pm 0.025$ |
| Винилпеларгонат.  | Винилиденхлорид. | $0 \pm 0.010$     | $4.03 \pm 0.20$   |
| Винилпинонат.     | »                | $0.030 \pm 0.028$ | $3.00 \pm 0.18$   |
| Винилундециленат. | »                | $0.054 \pm 0.030$ | $2.58 \pm 0.09$   |
| Винилстеарат.     | »                | $0.075 \pm 0.025$ | $3.80 \pm 0.05$   |
| Винилпеларгонат.  | Акрилонитрил.    | $0.059 \pm 0.095$ | $3.57 \pm 0.16$   |
| Винилпинонат.     | »                | $0.143 \pm 0.046$ | $3.40 \pm 0.04$   |
| Винилундециленат. | »                | $0 \pm 0.010$     | $1.82 \pm 0.04$   |
| Винилстеарат.     | »                | $0.064 \pm 0.005$ | $4.20 \pm 0.02$   |
| Винилпеларгонат.  | Бутадиен.        | $0.02 \pm 0.02$   | $26.3 \pm 10.0$   |
| Винилпинонат.     | »                | $0.015 \pm 0.015$ | $37.8 \pm 6.5$    |
| Винилундециленат. | »                | $0.015 \pm 0.015$ | $37.9 \pm 4.0$    |
| Винилстеарат.     | »                | $0.034 \pm 0.034$ | $34.5 \pm 6.6$    |
| Винилпеларгонат.  | Стирол.          | $0.01 \pm 0.01$   | $49.5 \pm 15$     |
| Винилпинонат.     | »                | $0.01 \pm 0.01$   | $65 \pm 17$       |
| Винилундециленат. | »                | $0.02 \pm 0.02$   | $29 \pm 9$        |
| Винилстеарат.     | »                | $0.01 \pm 0.01$   | $68 \pm 30$       |
| Винилундециленат. | Метилметакрилат. | $0.036 \pm 0.026$ | $369 \pm 0.12$    |

ция виниловых эфиров перфтористых кислот, главным образом перфторбутирата, легко протекает с метилметакрилатом. При попытках сополимеризации со стиролом, акрилонитрилом и малеиновым ангидридом были получены продукты, содержащие не больше 10—15% перфторбутирата.\*

Описаны сополимеры винилбензоата с хлористым винилом (Амер. п. 2478627, 2529866), а также сополимеры других виниловых эфиров ароматических кислот с этиленовыми производными. Метилвинилоксиацетат сополимеризуется с метилакрилатом и другими мономерами (Амер. п. 2399625). Изопропенилацетат сополимеризуется\*\* с винилацетатом, хлористым винилом, метилметакрилатом. Изопропенилацетат обладает реактивностью, сходной с реактивностью винилацетата и меньшей, чем реактивность хлористого винила и метилметакрилата. При сополимеризации изопропенилацетата скорость полимеризации изменяется пропорционально корню квадратному из концентрации инициатора (перекиси бензоила). При сополимеризации со стиролом изопропенилацетат действует только как инертный растворитель.

\* Reid и др., J. Polymer Sci., 18, 417 (1955).

\*\* Hart, Smets, J. Polymer Sci., 5, 55 (1950).

### МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ СЛОЖНЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ\*

Многокомпонентные сополимерные системы, вообще и в частности содержащие сложные виниловые эфиры, представляют большой принципиальный и практический интерес. Изучение их находится еще в начальной стадии. Из сотни сополимеризующихся мономеров можно получить около 5000 двухкомпонентных и свыше 160 000 трехкомпонентных систем. Поэтому вопрос о количественном предсказании поведения трехкомпонентной системы при сополимеризации приобретает особо важное значение. Этот вопрос может быть разрешен, если известно поведение трех пар мономеров:  $\frac{M_1}{M_2}$ ,  $\frac{M_2}{M_3}$  и  $\frac{M_1}{M_3}$ . При этом если известны константы  $r_1$  и  $r_2$  для каждой из 5000 возможных комбинаций пар из 100 мономеров, то можно количественно предсказать поведение при сополимеризации всех 160 000 трехкомпонентных систем.

Если использовать систему  $Q-e$ , то в пределах ее точности задача еще более упрощается. Значение  $Q$  и  $e$  каждого ряда из 100 мономеров можно вычислить на основании сополимеризации с несколькими эталонными мономерами. Из этих значений  $Q$  и  $e$  может быть приблизительно предсказано поведение при сополимеризации любой из 160 000 трехкомпонентных систем, которые могут быть составлены из 100 мономеров. Для получения необходимых для расчета данных нужно провести всего около 200 опытов.

Структура трехкомпонентного сополимера зависит от девяти констант роста цепи, так как при сополимеризации трех мономеров —  $M_1$ ,  $M_2$  и  $M_3$  — имеется три различных типа концевых групп у растущих цепей и каждая из них может реагировать с любым из трех имеющихся в системе мономеров.

Для общего случая  $n$ -компонентной системы выведены уравнения, связывающие состав сополимера с составом исходной смеси и с  $n(n-1)$  константами сополимеризации для каждой возможной двухкомпонентной системы:\*\*

$$\begin{aligned} d[M_1] : d[M_2] : d[M_3] : : [m_1] : [m_2] : [m_3] : : \\ [M_1] \left( \frac{[M_1]}{r_{31}r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{21}r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{31}r_{23}} \right) \left( [M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right) : \\ [M_2] \left( \frac{[M_1]}{r_{12}r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{12}r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{32}r_{13}} \right) \left( [M_2] + \frac{[M_1]}{r_{21}} + \frac{[M_3]}{r_{23}} \right) : \\ [M_3] \left( \frac{[M_1]}{r_{13}r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{23}r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}r_{23}} \right) \left( [M_3] + \frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{32}} \right), \end{aligned}$$

$$\text{где } r_{12} = \frac{K_{11}}{K_{12}}, r_{13} = \frac{K_{11}}{K_{13}}, r_{21} = \frac{K_{22}}{K_{21}}, r_{23} = \frac{K_{22}}{K_{23}}, r_{31} = \frac{K_{33}}{K_{31}}, r_{32} = \frac{K_{33}}{K_{32}};$$

$M_1, M_2, M_3$  — концентрации мономеров в реакционной смеси;  $m_1, m_2, m_3$  — концентрации соответствующих полимерных радикалов.

Справедливость приведенных уравнений экспериментально проверена для ряда систем, причем показано хорошее совпадение между эксперимен-

\* Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк. Соплимеризация, Изд. ИЛ. М., стр. 126 (1953).

\*\* Walling, Briggs, J. Am. Chem. Soc., 67, 1774 (1945).

том и теорией (для систем из стирола, метилметакрилата, акрилонитрила и винилиденхлорида). Уравнение состава для трех сополимеризующихся мономеров \* выражено также через значения  $Q$  и  $e$ .

Однако эти уравнения не получили еще практического применения для предсказания состава тройных сополимеров, содержащих в качестве одного из компонентов сложные виниловые эфиры.

На практике тройные сополимеры могут быть получены или совместной полимеризацией трех различных мономеров, которая может быть осуществлена всеми обычно применяемыми при полимеризации методами (в блоке, растворителе, суспензии, эмульсии) или же путем реакций в цепях сополимера, приводящих к введению в цепь макромолекулы новых функциональных групп.

Так, многие технические ацетали поливинилового спирта, получаемые путем ацеталирования не полностью гидролизованного винилацетата (или полимера другого сложного винилового эфира), содержащего остаточные ацетильные группы, по существу, являются тройными сополимерами. Тройные сополимеры получают также при неполном гидролизе ацетатных групп в двойном сополимере, состоящем из винилацетата и второго мономера (хлористый винил, акрилонитрил и др.).

В технических целях используются оба эти метода получения тройных сополимеров, содержащих звенья сложного винилового эфира.

Большим успехом пользуются, например, сополимеры, состоящие из винилацетата, хлористого винила и малеинового ангидрида.\*\*

При использовании обычного сополимера из хлорвинила и винилацетата для покрытий часто обнаруживается слабое прилипание пленки из этого сополимера к различным поверхностям, в особенности металлическим, что вызывает необходимость применения специальной грунтовки. Прилипание полимерной пленки к различным поверхностям, как известно, находится в зависимости от наличия в полимере полярных групп. При использовании тройного сополимера из хлорвинила, винилацетата и малеинового ангидрида сильно полярные группы малеинового ангидрида действуют настолько эффективно, что достаточно уже наличия в сополимере 1—2 мол. % малеинового ангидрида для обеспечения прилипания защитной пленки к различным поверхностям. Такие же тройные сополимеры с замещенными медью или цинком кислотными группами применяются в качестве инсектицидов. Они в зависимости от количества малеинового ангидрида могут растворяться в органических растворителях или в воде.

Сополимеры хлористого винила, винилацетата и малеиновой кислоты трех степеней вязкости,\*\*\* растворимые в кетонах (метилэтилкетон, метилизобутилкетон, циклогексанон), нитропарафинах и сложных эфирах, применяются в качестве пленкообразующих веществ в лаковой технике. Разбавителями для этих сополимеров являются ароматические углеводороды. Сополимеры винилацетата, малеинового ангидрида и касторового масла (Амер. п. 2550114) получают при взаимодействии винилацетата, касторового масла и малеинового ангидрида в присутствии 1% перекиси бензоила и 1% хлоранила или дихлорогидрохинона (в качестве переносчика цепи). Смесь нагревается в течение короткого времени и затем быстро охлаждается. Вместо малеинового ангидрида могут употребляться фумаровая, цитраконовая и хлормалеиновая кислоты или ангидриды. Касторовое масло может предварительно эфиризоваться малеиновым ангидридом.

\* Forgive и др., J. Am. Chem. Soc., 70, 2489 (1948).

\*\* Cernia, Materie Plastice, 21, 749 (1955).

\*\*\* Ind. Vernice Z., 7, № 9, 221 (1953).

(по ОН-группам оксирицинолевой кислоты) с образованием мономеров.

Сополимеры винилацетата, малеинового ангидрида и этилена или сополимеры винилацетата, малеинового ангидрида и стирола (Амер. п. 251976) могут подвергаться частичной эфиризации аллиловым спиртом и затем окончательной эфиризации нормальным спиртом с 6—8 атомами С. Получаемые при этом растворимые полимеры обладают свойством термореактивности. Тройные сополимеры винилацетата с фумаровой кислотой и акрилонитрилом получают (Амер. п. 2541011), например, следующим образом: 10 г винилацетата, 80 г акрилонитрила и 8 г фумаровой кислоты суспендируются в 1000 мл воды. Затем добавляется 1.5 г персульфата аммония, смесь перемешивается при температуре 65° в течение 10 час. Получаемый сополимер (92 г) растворяется в N, N-диметилформамиде и может применяться для получения волокна, пленок, формовочных масс и др.

Описывается также (Швейц. п. 273079) тройной сополимер из хлористого винила (80%), винилацетата (19%) и метакриловой кислоты (1%). Такой сополимер обеспечивает высокую гибкость и адгезию, получаемые из него покрытия к различным поверхностям. Вместо метакриловой кислоты могут быть введены в состав сополимера различные производные акриловых кислот. Например (Амер. п. 2636024), триполимер получают при 0° полимеризацией в водной эмульсии смеси 45—80 г хлористого винила, 10—30 г винилацетата и 5—35 г 2-этилгексилакрилата.

Сополимеризация смеси 1—15% винилацетата, 5—15% акрилонитрила и 70—94% хлористого винилидена приводит к образованию влагостойких материалов (Амер. п. 2541167).

Смесь винилацетата, этилена и этилакрилата полимеризуется с образованием тройного сополимера (Амер. п. 2566244) под давлением 25—1500 ат в среде инертного растворителя (бензол, третичный бутиловый спирт) в присутствии инициатора (перекись бензоила, динитрил азот, масляная кислота) при температуре 60—120° в течение 10—20 час.

Тройной сополимер из винилолеата (5—15%), акрилонитрила (1—25%) и бутадиена (60—75%), получаемый эмульсионной полимеризацией, обладает свойствами каучука.

Аналогичными методами могут быть получены весьма многочисленные другие трех- и поликомпонентные сополимеры, содержащие звенья сложных виниловых эфиров.

#### СОПОЛИМЕРЫ С ВИНИЛОВЫМ СПИРТОМ

Эти сополимеры, как указывалось выше, могут быть получены при радикальных процессах в цепях сополимеров, содержащих звенья сложных виниловых эфиров и могут быть столь же (и еще более) многочисленными, как и сополимеры сложных виниловых эфиров. Неполный гидролиз содержащихся в сополимере звеньев сложных виниловых эфиров приводит к увеличению числа компонентов сополимера на один. Например, вместо звеньев винилацетата в сополимере будут содержаться звенья винилацетата и винилового спирта.

Гидролиз содержащихся в сополимерах звеньев сложных виниловых эфиров, так же как и гидролиз этих звеньев в гомополимерах сложных виниловых эфиров, может быть осуществлен в кислой и щелочной среде с применением обычных катализаторов. При выборе катализатора в каждом случае необходимо учитывать химическую природу второго (и третьего, и т. д.) компонента сополимера и его способность к тому или иному взаимодействию с гидролизующей средой. Например, при наличии в

сополимера значительного количества звеньев кислотной функции (малеиновый ангидрид, кротоновая кислота и др.) нецелесообразно применять щелочной гидролиз или алкоголиз. Кислотное омыление малоэффективно при наличии в сополимере (наряду со сложноэфирными) звеньев соединений щелочной функции, связывающих кислоту или разлагающихся в кислой среде и т. д.

В зависимости от содержания в сополимере сложноэфирных звеньев при омылении его в спиртовой среде образующийся сополимер с виниловым спиртом может выпасть в осадок или остаться в растворе, что естественно определяет различную технику его выделения и очистки. Содержание в сополимере гидроксильных групп открывает возможность осуществления различных реакций в цепи, типичных для поливинилового спирта, включая ацеталирование. Необходимо, однако, иметь в виду, что в последнем случае степень ацеталирования гидроксильных групп будет меньше, чем при ацеталировании поливинилового спирта, так как в цепи сополимера наряду с изолированными гидроксилами, образующимися в процессе ацеталирования (~23.4% изолированных, по Флори, группы), всегда будут присутствовать изолированные группы, образовавшиеся вследствие того или иного распределения в цепи звеньев сложного винилового эфира.

В пределе при полном чередовании мономеров, например при сополимеризации винилацетата с малеиновым ангидридом, кротоновой кислотой и др. (при  $r_1 r_2 = 0$ ), практически все гидроксильные группы сополимера будут изолированными и реакция ацеталирования (не считая возможного в некоторых случаях образования ацетальных связей между цепями) не будет иметь места.

Большое значение имеет модификация свойств сополимеров винилацетата и хлористого винила путем гидролиза звеньев поливинилацетата. Сополимер хлористого винила, содержащий гидроксильные группы, отличается повышенной растворимостью и лучшими механическими свойствами по сравнению с сополимерами, не содержащими таковых.\* Сополимеры винилацетата, хлористого винила и винилового спирта образуют пленки, отличающиеся высокой стойкостью к соленой воде. К этим сополимерам добавляют окислы железа и цинка и порошкообразный алюминий. Для придания нерастворимости сополимеры комбинируются с фенольными или меламиновыми смолами.\*\*

Гидролиз сополимеров винилацетата и хлористого винила может быть осуществлен, например, следующим образом (Амер. п. 2547618): 180 г сополимера винилацетата и хлористого винила в виде зерен, содержащего 6.5 вес. % хлористого винила, суспендируются в 25-й HCl. Образовавшийся вязкий раствор разбавляется водой. Раствор может быть использован для дальнейшего превращения сополимера путем образования ацеталей при добавлении ацетальдегида, масляного альдегида (в данном случае 37 г ацетальдегида и 30 г масляного альдегида) или других альдегидов или кетонов.

Сополимеры винилацетата и метилакрилата подвергаются алкоголизу в метиловом или этиловом спирте (предпочтительно в метиловом) в присутствии кислого катализатора (Амер. п. 2403004). Молярное соотношение винилацетата и метилакрилата в сополимере составляет от 1 : 2 до 1 : 3. Возможно как частичное омыление ацетатных групп сополимера, так и практически полное. В этом случае омыление растворенного в пиридине сополимера производится спиртовым раствором KOH. При этом про-

\* Powers, Chem. Eng. News, 27, № 1, 12 (1949).

\*\* Ind. Vernice, 7, № 9, 221 (1953).



исходит лактонизация за счет освобожденных функциональных групп сополимера. Такие сополимеры растворимы в ацетоне, диоксане, этилацетате. Омыление сополимеров винилацетата и метилакрилата описывается также в других работах.\*

Образование лактонового кольца при омылении сополимера винилацетата и метилакрилата было также установлено и изучено Сакурада.\*\*

Для получения сополимера винилового спирта с метилметакрилатом (Брит. п. 578767) 16 г сополимера, полученного из 45 г винилацетата и 15 г метилметакрилата, путем эмульсионной полимеризации растворяют в смеси 400 г этилового спирта и 70 г бензола, добавляют 10 г КОН в 200 г этилового спирта и 40 г бензола. Смесь нагревается под обратным холодильником в течение 4 час. Выпавший продукт отфильтровывается, промывается спиртом и высушивается. Полученный сополимер отличается от обычного поливинилового спирта нерастворимостью в воде и легкой пластифицируемостью.

Полученный сополимер может быть подвергнут ацеталированию, для чего, например, 9 г сополимера суспендируются в смеси 75 г уксусной кислоты, 1 г фосфорной кислоты, 7,5 г *n*-масляного альдегида и нагреваются до 65° в течение 24 час. до получения гомогенного раствора. Раствор при перемешивании выливается в большой избыток воды, и бутираль выпадает в форме белых волокон, которые промываются водой, стабилизируются разбавленной щелочью и высушиваются.

Частично гидролизованные сополимеры получают из сополимеров винилацетата (или другого легко гидролизуемого сложного винилового эфира) и акрилонитрила. Гидролиз сополимеров (полученных обычными методами) осуществляется в метаноле в присутствии кислого или щелочного катализатора (Амер. п. 2566255). Гидролизованный сополимер растворим в диметилформамиде. Соплимеры винилового спирта и акрилонитрила могут быть получены также путем гидролиза в эмульсии сополимера винилацетата и акрилонитрила в присутствии избытка аммиака\*\*\* при температуре 65—70°.

Гидролизованный сополимер растворяется в диметилформамиде и смешивается во всех отношениях с растворами чистого полиакрилонитрила в том же растворителе. Соплимер винилового спирта и акрилонитрила может подвергаться ацеталированию формальдегидом. Соплимеры с виниловым спиртом получают путем гидролиза сополимеров винилацетата (1—15%), акрилонитрила (5—15%) и хлористого винилидена (Амер. п. 2541167).

Соплимеры винилового спирта и акриловой кислоты\*\*\*\* были получены путем метанолиза сополимеров винилацетата и акриловой кислоты (полученных путем сополимеризации в блоке), содержащих соответственно 10.1 и 0.1 мол.% акриловой кислоты в присутствии небольшого количества серной кислоты. Первый полимер при метанолизе выпал в виде белого объемистого осадка (выход 92% от теории), не полностью растворимого в воде и не растворяющегося в диоксане (содержание акриловой кислоты 9.82 мол.%). При добавлении рассчитанного (на карбоксильные группы) количества NaOH наблюдалась полная растворимость в воде. Второй сополимер после омыления (выход 97% от теории) представлял собой белый

\* Matsumoto, Chem. High Polymers (Japan), 7, 142 (1950).

\*\* Sakurada, Kawashima, Chem. High Polymers (Japan), 8, 214 (1951).

\*\*\* Sonnerskog, Acta Chem. Scand., 9, № 2, 263 (1955).

\*\*\*\* Müller, Benzing, Makromol. Chem., 18—19, 480 (1956).

уиругий продукт (содержание акриловой кислоты 0.97 мол. %), образующий мутный водный раствор. Третий сополимер представлял собой белый порошок (выход 94% от теории) с большой гигроскопичностью (содержание акриловой кислоты 0.094 мол. %).

Сополимеры винилового спирта с производными кротоновой кислоты получались Ушаковым и Лаврентьевой. \*

Сополимеры винилового спирта и метилолкротоамида получались щелочным алкоголизом сополимера винилацетата и метилолкротоамида в абсолютном метиловом спирте с КОН в качестве катализатора (2.7—5% от теории). Алкоголизу подвергались сополимеры, содержащие 2—6 мол. % метилолкротоамида. Алкоголиз производился в 10%-м растворе сополимера при температуре 30—32° и заканчивался в течение 4—5 час. Полученные сополимеры винилового спирта анализировались на содержание азота (полумикрометодом, по Дюма), гидроксильных (методом фталирования в пиридине) и ацетатных групп. В омыленных сополимерах содержится от 1.9 до 3.8 мол. % остаточных ацетатных групп. При алкоголизе не происходит изменения содержания звеньев метилолкротоамида в сополимере. Сополимеры винилового спирта и метилолкротоамида растворимы в воде.

Сополимеры винилового и аллилового спирта получают при омылении обычными методами сополимеров винилацетата и аллилацетата. \*\* Соотношение исходных компонентов (винилацетат : аллилацетат) было взято 93 : 2, 95 : 5, 99 : 10 и 80 : 20. Растворимость и набухание пленок из омыленных сополимеров после нагревания до 100—200° выше, чем для чистого поливинилового спирта.

Сополимер винилацетата с этиленом, содержащий равные весовые части обеих компонентов, может быть подвергнут гидролизу при нагревании под обратным холодильником его раствора в метаноле или в смеси метанола с толуолом с 10%-м избытком едкого натра (Брит. п. 576913; Амер. п. 2434179, 2534079).

В тех случаях, когда гидролиз проводится в смесях с изопропиловым или н.-бутиловым спиртом, степень гидролиза более легко контролируется по количеству добавленной щелочи (Амер. п. 2399353). Например, смесь из 50 г сополимера винилацетата и этилена (с содержанием 1 мол. винилацетата на 2—3 мол. этилена), 175 г бензола, 80 г изопропилового спирта и 75 г КОН, растворенного в 80 г изопропилового спирта, нагревается под обратным холодильником в течение 1.5 час., после чего летучие растворители отгоняются с паром. Сополимер коагулируется и промывается последовательно холодной и горячей водой на вальцах. Гидролиз сополимера может быть также осуществлен непосредственно в эмульсии, в которой проводилась сополимеризация, при нагревании с добавлением в эмульсию щелочи (Амер. п. 2467774). Гидролизованые сополимеры могут подвергаться ацеталированию (Амер. п. 2396309), оксиэтилированию (Амер. п. 2434179), эфиризации с образованием гликолевых эфиров (Амер. п. 2434145) и другим превращениям путем реакций с гидроксильными группами сополимера.

Свойства гидролизованных сополимеров винилацетата и этилена меняются в широких пределах в зависимости от содержания звеньев винилацетата в цепи и степени их гидролиза. Гидролиз может быть проведен на 60% и выше (Брит. п. 575639). Для получения гибких сополимеров гидролиз должен быть проведен не больше чем на 85%, для получения жестких и наиболее прочных сополимеров до 95—100%. Гидроли-

\* С. Ушаков, Е. Лаврентьева, Высокомолекулярные соединения, 1, № 12, 1862 (1959).

\*\* Takahasi, Sakurada, Chem. High Polymers (Japan), 13, 449 (1956).

зованные сополимеры винилацетата с этиленом имеют хорошую гибкость и прочность при низких температурах, более водостойки, чем поливиниловые спирты, и подобно полиэтилену не растворимы в органических растворителях при комнатной температуре. При температуре около  $80^{\circ}$  они растворяются в низших спиртах и водно-метаноловых смесях.

Сополимеры с низким содержанием этилена представляют интерес в тех случаях, когда необходим полимер со свойствами поливинилового спирта, но более водостойкий, например для покрытия и пропитки бумаги и др. (Амер. п. 2399208, 2566244), для производства синтетического волокна (Амер. п. 2403464, 2467196, 2474617) и т. д. Наряду с сополимерами винилацетата с этиленом гидролизу подвергаются и сополимеры с другими олефинами, например с 1-октиленом или 1-дециленом. Последние применяются в небольшом количестве по отношению к винилацетату (1—10%). Сополимер подвергается гидролизу в метиловом спирте в присутствии метилата натрия до тех пор, пока не будут омылены по крайней мере 75% ацетатных групп. Водный раствор гидролизованного сополимера может применяться для покрытия бумаги и др. (Амер. п. 2368809). Сополимеры винилового спирта, этилена и акриловой кислоты получают (Амер. п. 2566244) гидролизом сополимеров винилацетата, этилена и этилакрилата в метанольном растворе в присутствии КОН. Таким образом, в этом случае происходит гидролиз как звеньев винилацетата, так и этилакрилата. Гидролизованные сополимеры с содержанием 10—30% винилового спирта, 25—60% этилена и 25—60% акриловой кислоты и их аммонийные соли применяются как связующие при покрытии бумаги.

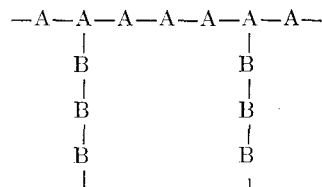
Сополимеры винилацетата (а также пропионата, бутирата, стеарата) и N,N-дизамещенных ненасыщенных ароматических аминов (N,N-диметил-2,3-бутадиенамин, N,N-диметил-2-винилоксиэтиламин, N,N-диметил-аллиламин и др.) гидролизуются в метаноле в присутствии метилата натрия. Например (Амер. п. 2328221), сополимер винилацетата, содержащий 5.7%  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (550 г), в течение 6 час. постепенно добавляется к раствору 1 г металлического натрия в 1000 г метанола, предварительно нагретому при перемешивании под обратным холодильником в пятилитровом реакторе. Затем реакционная смесь нагревается в течение 2 час., охлаждается до комнатной температуры и разбавляется равным объемом ацетона. Выпавший гидролизованный сополимер отфильтровывается, промывается смесью ацетона и метанола (1 : 1) и высушивается в вакууме при  $60^{\circ}$ . Получается 296 г сополимера (с содержанием N=1.19%, коэффициент омыления 0.45), растворимого во всех растворителях для поливинилового спирта.

#### ПРИВИТЫЕ (ГРАФТ-) И БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ

За последние годы появились новые методы улучшения свойств высокополимеров, основанные на особой связи цепных молекул различных полимеров между собой. Такие сополимеры обнаруживают свойства обоих полимеров, тогда как у обычных сополимеров при беспорядочном распределении мономерных единиц в цепи свойства полимеров оказываются промежуточными в сравнении со свойствами отдельных полимеров и иногда даже совершенно отличаются от них. При помощи новых методов возможно строить высокополимеры с желательными свойствами, обуслов-

ленными подбором подходящих молекулярных единиц.\* Эти новые сополимеры разделяются на две группы.

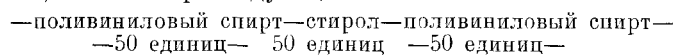
У привитых сополимеров к основной главной цепи из мономерных единиц А прививается ветвь мономерных единиц В:



В блок-сополимерах\*\* молекулярная цепь состоит из «блоков» — более или менее длинных отрезков из мономеров А и В, соединенных первичными валентностями:  $-A-A \dots A \dots -B-B \dots B-A-A-A-$ . Обычные сополимеры из этих же компонентов: А и В — могут быть построены регулярным ( $-A-B-A-B-A-B-A-B-$ ) или нерегулярным ( $-A-B-B-B-A-A-B-B-A-B-A-A-$ ) образом.

Следовательно, при сополимеризации двух мономеров А и В могут иметь место четыре типа их сочетания в макромолекуле: регулярный, нерегулярный, «привитой» и «блочный». Предположим, что мономер А образует полимер, растворимый в воде и не растворимый в органических растворителях, а мономер В образует полимер, не растворимый в воде и растворимый в органических растворителях. Для сополимеров регулярной и нерегулярной структуры будет наблюдаться растворимость в растворителях с промежуточной полярностью, растворяющих полимер В. Совсем иначе будут вести себя привитые и блочные сополимеры из мономеров А и В. Если эти сополимеры придут в соприкосновение с водой, то вода растворяет одни отрезки цепей (из мономера А) и не растворяет другие. Аналогичная картина получится при взаимодействии с органическим растворителем (например, бензолом). Только в этом случае будут растворяться отрезки цепей из мономера В. Такие сополимеры в контакте с различными растворителями обнаруживают активность, весьма сходную с активностью так называемых детергентов, которые, как известно, состоят из молекул небольшого размера и содержат две группы — гидрофильную и лиофильную, расположенные на некотором расстоянии одна от другой.

Допустим, что получен по разработанной технике, о которой будет сказано ниже, сополимер следующего состава:



В таком блочном сополимере заключены относительно длинные цепи поливинилового спирта, растворимые в воде и не растворимые в обычных органических растворителях, и цепи полистирола, растворимые в органических растворителях и не растворимые в воде.

Детергент представляет собой вещество, которое, распределяясь ориентированно по поверхности жидкости, не меняет поверхностной характеристики. Так, например, молекула мыла обязана ориентации чередующимся лиофильным группам. Мономолекулярный слой, весьма слабо удерживаемый силами Ван-дер-Ваальса, является чрезвычайно не ста-

\* C e r n i a, *Materie Plastice*, 20, 41 (1954); I m m e r g u t, M a r k, *Makromol. Chem.*, 18—19, 322 (1956).

\*\* Не следует смешивать блок-сополимеры с полимерами, полученными путем «блочной» полимеризации в массе.

бильным. Если погрузить в растворитель (вода или органический растворитель) блок-сополимер из поливинилового спирта и стирола, то для такого сополимера имеет место аналогичная ориентировка. Очевидно, что такая система, связанная силами первичной валентности, более стабильна в сравнении с предыдущей (мыло) и не является только более или менее эффективным детергентом, но принадлежит к новому классу продуктов, с более обширными и интересными возможностями применения. Можно, например, упомянуть о приготовлении в настоящее время «перманентных мыл», получаемых из блочного сополимера полиизобутилена, бутадиена и поливинилового спирта. Отрезки цепей сополимера, состоящие из полиизобутилена, легко набухают в маслах, а отрезки из поливинилового спирта быстро набухают в воде. Губкой, изготовленной из такого продукта, можно чистить пятна влажные и жирные, что значительно облегчает, например, чистку кузовов автомобилей. Однако «блочные» и «привитые» сополимеры нашли применение не только в области детергентов. Как было указано, такие сополимеры содержат растворимые и нерастворимые отрезки, причем нерастворимые отрезки образуют суспензию в растворимой части. В воде или органических растворителях эти сополимеры образуют стабильную дисперсию, которая в большинстве случаев не коагулируется обычным образом, что придает таким сополимерам большую ценность при использовании их в качестве эмульгаторов в лаковой промышленности, где выпадение в осадок пигментов из лаков и красок до сих пор представляло серьезную проблему.

В области защитных коллоидов для текстильной промышленности «блочные» и «привитые» типы сополимеров могут найти широкое применение в качестве антистатических агентов, особенно при обработке синтетических волокон, для которых явление образования статического электричества создает серьезные затруднения в производстве. Серьезной проблемой в современной промышленности автомашин является, например, приклеивание нейлона к резине. Применение «привитых» сополимеров дало возможность блестяще разрешить эту задачу. В качестве сополимера применяется продукт, состоящий из цепи синтетического полимера с привитыми к ней цепями нейлона. Такой клей осуществляет прочную склейку названных материалов.

Возможно по желанию придавать различную длину цепям различных полимеров, прививая их к главной цепи, что открывает необозримую область для новых изысканий.

Привитые сополимеры, в частности, могут иметь основную цепь или боковые отростки из поливинилацетата. Известны следующие главнейшие привитые сополимеры, образованные с участием винилацетата.

| Основная цепь       | Привитой мономер    |
|---------------------|---------------------|
| Полиметилметакрилат | Винилацетат (1)*    |
| Полиметилкрилат     | » (2)               |
| Полистирол          | » (3)               |
| Полихлорвинил       | » (3)               |
| Полиакрилонитрил    | » (3)               |
| Политетрафторэтилен | » (4)               |
| Поливинилацетат     | Винилацетат (5)     |
| »                   | Стирол (6)          |
| »                   | Акрилонитрил (7)    |
| »                   | Хлористый винил (3) |
| »                   | Этилен (8)          |

\* В скобках — ссылка на литературу.

## Л и т е р а т у р а

1. J. Polymer Sci., 8, 289 (1952).
2. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 57, 243, 333 (1954).
3. J. Polymer Sci., 11, 531 (1953).
4. J. Polymer Sci., 15, 427 (1955).
5. Nature (London), 17, 1026 (1952); Roy. Soc. (London), A221, 437 (1954).
6. а) J. Polymer Sci., 11, 531 (1953); б) Chem. High Polymers (Japan), 1, 79 (1944).
7. См. 6б; Амер. п. 2649434.
8. J. Polymer Sci., 9, 61 (1952).

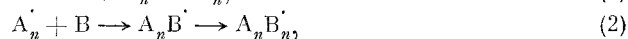
Ранние попытки полимеризации винилового мономера в присутствии полимера\* были осуществлены при нагревании малеинового ангидрида с натуральным каучуком в растворе толуола в присутствии перекиси бензоила. Другие исследователи также полимеризовали различные виниловые соединения в присутствии натурального каучука и показали, что, например, в случае применения акрилонитрила часть его связывается с каучуком.

Привитые сополимеры были получены Ушаковым\*\* в 1943 г. путем введения в молекулу целлюлозы небольшого числа ненасыщенных групп и проведения реакции полученного таким образом ненасыщенного производного целлюлозы со вторым ненасыщенным низкомолекулярным компонентом. В качестве исходного полимера применялись этилвинил и этилаллилцеллюлоза с небольшим содержанием винильных или аллильных групп, а также низкозамещенная аллилцеллюлоза. В качестве низкомолекулярного компонента применялись окись этилена,  $\text{SO}_2$  и др.

Получение привитых сополимеров может быть осуществлено различными методами. Основными из них, нашедшими применение при синтезе привитых сополимеров, содержащих отрезки поливинилового спирта или его производных, являются следующие.

а) Использование техники переноса цепи, сущность которой состоит в том, что полимер А, которому желательно присвоить роль главной цепи, растворяется в подходящем растворителе, и в полученном растворе осуществляется полимеризация мономера В, который желательно привить к главной цепи. Свободные радикалы, образовавшиеся при разложении инициатора, или растущие полимерные радикалы не только реагируют с мономером В, но частично вызывают отщепление атома водорода (а также хлора, брома и т. д.) от цепи полимера А, вследствие чего в ней возникает свободная валентность, т. е. образуется полимерный радикал, реагирующий с мономером В и возбуждающий полимеризацию мономера В на цепи А.

Главные ступени этого процесса изображаются реакциями:



где R — радикал;  $\text{A}_n$  — полимер и В — мономер.

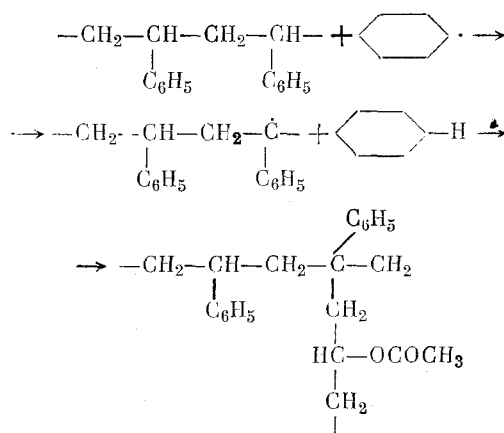
Реакция (1) определяет число реактивных пунктов, образующихся в исходном полимере. Реакция (2) характеризует рост привитой цепи. Скорость, с которой протекает эта реакция, в соотношении со скоростями

\* В а с о п, Ф а р м е р, Proc. Rubber Tech. Conf. (London), 256 (1938).

\*\* Труды Первой и Второй конференций по высокомолекулярным соединениям, Изд. АН СССР, М.—Л., стр. 35 (1945).

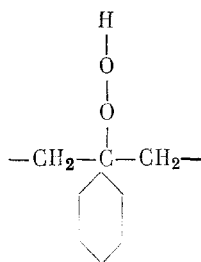
различных реакций обрыва цепи определяет длину ответвления В<sub>n</sub> от главной цепи исходного полимера. Реакция (3) является конкурирующей с (2) и характеризует образование непривитого полимера из мономера В. Эффективность привитой (графт) сополимеризации определяется количеством (фракцией) сополимера, образовавшегося по реакции (2), по сравнению с общим количеством полимеров, образовавшихся по реакциям (2) и (3).

Например, если растворить в бензоле полистирол и добавить к этому раствору винилацетат и перекись бензоила, то реакция идет следующим образом. При разложении перекиси бензоила образуются свободные радикалы. Эти радикалы, кроме иницирования образования поливинилацетата, вызывают отщепление атома водорода от цепи полистирола, который насыщает радикал и обуславливает рост цепи поливинилацетата, соответственно схеме:



Такой метод, в частности, применен для прививки винилацетата к цепи полиметилметакрилата, а также для синтеза ряда других привитых сополимеров.\* Как указывалось, течение реакции определяется соотношением частоты реакции передачи цепи и скорости роста полимера В.

б) Образование на главной цепи полимера отдельных пунктов, к которым с наибольшей легкостью могут быть привиты мономеры В. Так, например, полистирол в растворе может фиксировать кислород с образованием перекисных групп.



Осуществляя окисление небольшого процента (около 2%) звеньев стирола, можно достигнуть умеренного распределения таких (одна на 50—

\* S m e t s и др., J. Polymer Sci., 8, 289 (1952).





перед методами, основанными на переносе цепи, что полимеризация мономера В может начаться только у цепи полимера А, так что при этом наряду с привитым сополимером не может образоваться чистого полимера В. Таким образом, при этом методе эффективность графт-сополимеризации равна 100%.

Из других методов образования привитых сополимеров, имеющих некоторое значение при использовании сложных виниловых эфиров, укажем следующие.

в) Получение цепи полимера А с неопределенной боковой группой, а затем полимеризация мономера В в присутствии цепи полимера А и инициатора (Амер. п. 2649434).

г) Включение путем обычной сополимеризации в основную цепь полимера А атомов брома (например, путем сополимеризации с бромистым винилом), находящихся на значительном расстоянии друг от друга, которые затем отщепляются при помощи облучения ультрафиолетовыми лучами. При этом вдоль цепи полимера А возникают свободные радикалы, активирующие полимеризацию мономера В с образованием привитых цепей полимера В к полимеру А.\* Таким образом, возможно, например, привить цепи поливинилацетата (В) к основной поливинилацетатной же цепи (А).

д) При вальцевании на холоду различных полимеров при исключении молекул, реагирующих со свободными радикалами, например кислорода, можно получить привитые (совместно с блочными) сополимеры. В этом случае процесс происходит за счет полимерных радикалов, образовавшихся при деструкции цепей полимеров с разрывом связей главной валентности.\*\*

е) Привитые сополимеры получаются также при иницировании ультразвуками полимеризации винилового мономера в присутствии полимера.\*\*\*

Образование привитых сополимеров может быть осуществлено также с применением окислительно-восстановительной системы, образующей ионы церия.\*\*\*\* Некоторые соли четырехвалентного церия, например нитрат и сульфат, образуют весьма эффективные окислительно-восстановительные системы в присутствии органических восстановителей.

Такая система дает ионы трехвалентного церия и нестойкие свободные радикалы. Если восстановитель представляет собой полимер, например поливиниловый спирт, и реакция осуществляется в присутствии винилового мономера, то свободный радикал, образующийся на цепи поливинилового спирта, инициирует полимеризацию с образованием привитого сополимера. Указанным методом были получены привитые сополимеры поливинилового спирта с акриламидом, акрилонитрилом и метилакрилатом. Типичный привитой сополимер акриламида с поливиниловым спиртом получался следующим образом: 2.5 мл 0.1 м. раствора нитрата аммония и церия в 1 н. азотной кислоте было добавлено к раствору, содержащему 5 г акриламида и 1 г поливинилового спирта (элюанол 70—05) в 97.5 мл воды. Полимеризация проводилась в атмосфере азота при 20° в течение 1 часа. Затем раствор осаждался в ацетон. Конверсия акриламида достигала 93%. При этом чистый полиакриламид не образуется.

ж) Привитая полимеризация винилацетата под действием излучений осуществляется различными методами. Привитые полимеры на полиэтил-

\* Bevington и др., Nature (London), 170, 1026 (1952); 174, 78 (1954).

\*\* Voets, J. Polymer Sci., 18, 129 (1955).

\*\*\* Henglein, Makromol. Chem., 14, 128 (1954).

\*\*\*\* Mino, Kaizerman, J. Polymer Sci., 31, 242 (1958).

лене получались \* методом предварительного облучения полиэтилена рентгеновскими лучами с последующим нагреванием пленки облученного полимера в контакте с винилацетатом. Привитые полимеры винилацетата на пленке политетрафторэтилена получались под действием  $\gamma$ -лучей.\*\* Для этого тонкие пленки политетрафторэтилена (0.076 мм) помещались в раствор винилацетата в этилацетате в запаянных ампулах и облучались  $\text{Co}^{60}$ . Начальная скорость привитой полимеризации зависит от мощности дозы облучения в степени 0.5 и от концентрации мономера в степени 1.5. Привитая полимеризация протекает только на поверхности пленки политетрафторэтилена (количество образующегося привитого полимера не зависит от толщины пленки). Введение в систему гидрохинона приводит к уменьшению начальной скорости привитой полимеризации.

Б л о к - с о п о л и м е р ы также могут быть получены различными методами:

а) Весьма большой интерес представляет «механический» метод получения блок-сополимеров, сводящийся к тому, что полимер А расщепляется на цепные радикалы, вызывающие полимеризацию мономера В. Расщепление полимера А может быть вызвано пропусканием раствора полимера А в мономере В с большой скоростью через узкое отверстие или путем энергичного перемешивания такого раствора. При этом необходимо, чтобы в растворе отсутствовал кислород, могущий реагировать с полимерными радикалами расщепленного мономера А\*\*\* (Амер. п. 2694692). Расщепление полимера А может быть также осуществлено в известных условиях при помощи рентгеновских лучей,  $\gamma$ -лучей или электронов.\*\*\*\*

Принципиально близким к указанным является метод, по которому могут одновременно получаться как блочные, так и привитые сополимеры. Метод сводится к обработке на вальцах или в смесителе Бембери в отсутствие кислорода смеси полимеров А и В. Образовавшиеся при расщеплении полимерные радикалы соединяются друг с другом в различных комбинациях. Смесь блочных и привитых сополимеров, как указывалось выше, может получаться и при обработке на вальцах одного полимера и одного мономера (при отсутствии кислорода) (Амер. п. 2681898, 2656297).

б) По другому методу, не растворимый в воде мономер А суспендирует в водном растворе мономера В. Полимеризация мономера В инициируется при помощи перекиси водорода и сернокислой закиси железа. Растущие полимерные радикалы В диффундируют в капельки мономера А и вызывают полимеризацию этого мономера с образованием блок-сополимеров.\*\*\*\*\*

в) Цепь полимера А можно приготовить при помощи включения лабильных концевых групп в его состав и последующего фотоактивированного их отщепления. Полученные таким образом полимерные диреактивные радикалы возбуждают полимеризацию мономера В.\*\*\*\*\*

г) Часто применяемым методом, обладающим весьма широкими возможностями, является получение полимерных молекул, содержащих на концах реактивные группы, и последующая реакция таких молекул с мономерами. В качестве реактивных групп используются перекисные, гидроксильные, а также хлор, бром,  $\text{SCl}$  и др. Перекисные группы могут

\* Hammon, Soc. Plast. Eng. J., 14, № 3, 40 (1958).

\*\* Restaino, Reed, J. Polymer Sci., 36, 499 (1959).

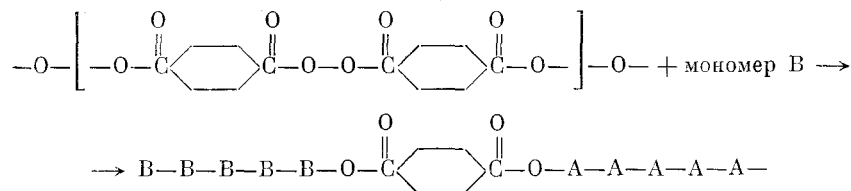
\*\*\* Fox, Soliot, Compt. Rend., 237, 1682 (1953).

\*\*\*\* Nature (London), 174, 78 (1954); Trans. Farad. Soc., 50, 605 (1954).

\*\*\*\*\* Dunn, Nature (London), 169, 699 (1952).

\*\*\*\*\* Dunn, Trans. Farad. Soc., 50, 279 (1954); Nature (London), 169, 699 (1952).

быть получены на концах цепной молекулы, образующейся при полимеризации, например перфталата. Если этот полимер (А) нагревать в присутствии мономера (В), то образуется блок-сополимер:\*



Гидроксильные группы на концах цепочки полимера могут быть получены, если мономер полимеризуется при помощи окислительно-восстановительной системы (перекись водорода + сернокислая закись железа). При соответствующих условиях температуры и выбора инициатора можно получить молекулы различного типа, состоящие из ряда мономерных звеньев, с двумя гидроксильными группами на концах цепи. Используя активность этих гидроксильных групп, можно присоединить к концам цепи другие соединения (например, типа диизоционата, гексаметилендиамина и др.). Процесс приготовления «промежуточных» продуктов известен под названием «теломеризация».\*\* Реагирующий мономер называется «таксогеном», присоединенное на концах цепи, обрывающее полимеризацию соединение — «телогеном», а «промежуточный продукт» — «теломером». Ниже приводятся примеры телогенов и теломеров.

| Таксоген                         | Телоген  | Теломер   |
|----------------------------------|--|---|
| CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> | CCl <sub>4</sub>   | Cl(CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> CCl <sub>3</sub>   |
| CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> | HCCl <sub>3</sub>  | H(CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> CCl <sub>3</sub>  |
| CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> | H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> I  | H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> I                                |
| CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> | HC(R) <sub>2</sub> COOH  | H(CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> C(R) <sub>2</sub> COOH  |
| CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> | BrCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH   | Br(CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —OH                         |
| CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> | Cl <sub>3</sub> CCOOH  | Cl <sub>3</sub> C(CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> COOH  |
| CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> | Cl <sub>3</sub> CCOCl  | Cl <sub>3</sub> C(CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> COCl  |
| CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> | SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>  | Cl(CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> SO <sub>2</sub> Cl   |
| CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> | SCl <sub>2</sub>   | Cl(CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> SCl  |
| CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> | $\begin{array}{c} \text{R} \diagup \text{C} \diagdown \\ \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \text{H} \end{array}$ | H(CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> COR   |
| CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> | SiCl <sub>4</sub> (F <sub>4</sub> , Br <sub>4</sub> )  | (F, Br)Cl(CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> SiCl <sub>3</sub> (F <sub>3</sub> , Br <sub>3</sub> ) |

В качестве таксогена при соответствующих условиях могут быть применены различные производные этилена.

Эта общая техника открывает возможности изготовления ряда блок-сополимеров. Можно, например, получить цепи полистирола, состоящие из 10—15 звеньев мономера и содержащие весьма активные конечные группы, например хлор. Если сополимеризовать окись пропилена с пропиленгликолем, то получается макромолекула, содержащая конечные гидроксильные группы.

\* S m e t s, J. Polymer Sci., 14, 126 (1954); W o o d w a r d, J. Polymer Sci., 17, 51 (1955); H a l l n, Makromol. Chem., 16, 36 (1955); K e r n., 16, 81 (1955).

\*\* F o r d, J. Am. Chem. Soc., 74, 4323 (1952); W e g l e r, Angew., № 9—10, 246 (1952).

### Получение некоторых привитых и блочных сополимеров со сложными виниловыми эфирами

**Получение привитых сополимеров.** Привитые сополимеры на основе полимеров винилацетата и стирола были получены путем радикальной полимеризации мономеров винилацетата и стирола в присутствии их полимеров.\* Получались сополимеры из главной цепи винилацетата (полимер А) и ответвленной из мономеров винилацетата или стирола (мономер В). Реакция протекала по механизму переноса цепи (отрыв атома водорода от «мертвой» цепи полимера с образованием свободной валентности). Скорость образования ответвления равна

$$K_x n \text{ (М. У.)},$$

где  $n$  — число растущих центров в системе; (М. У.) — концентрация мономерных единиц, соединенных в полимер;  $K_x$  — константа скорости, зависящая от температуры реакции.

Некоторые примеры графт-сополимеризации в растворе\*\* были изучены для систем: винилацетат—полиметилметакрилат, поливинилацетат—метилметакрилат, винилацетат—полистирол.

Для сополимеризации винилацетата и полиметилметакрилата 2.5 г последнего (полученного полимеризацией в бензоловом растворе) смешивалось с 10 г винилацетата (свежеперегнанного в атмосфере азота) и 0.05 г перекиси бензоила и нагревалось в запаянной трубке в продолжении 5 час. при температуре 75, 85 и 95°. Разделение графт-сополимера и двух полимеров (винилацетата и метилметакрилата) было основано на различной их растворимости в кипящем и холодном этиловом спирте. Полученные привитые сополимеры анализировались путем омыления. Вследствие различной скорости омыления полиметилметакрилата и поливинилацетата оказалось возможным достаточно точно определить их содержание в сополимере.

Для осуществления анализа 1 г сополимера растворялся в 80 мл ацетона и к раствору добавлялось 25 мл 1.5 н. КОН. Раствор нагревался в течение 3 час. при энергичном перемешивании. После добавления 50 мл ацетона и 100 мл бензола избыток КОН определялся обратным титрованием при нагревании. Добавка бензола и ацетона перед титрованием необходима для того, чтобы помешать коагуляции полимера, которая вызвала бы адсорбцию значительного количества КОН. Данные анализа, полученного по указанной методике, совпадают с данными инфракрасной спектроскопии. Выход сополимера и процентное содержание винилацетата, вошедшего в сополимеризацию, зависит от температуры и составляет соответственно 14.6, 32.4 и 53% (для 75, 85 и 95°). Привитые сополимеры идентифицировались путем вискозиметрических и осмометрических исследований. Значение  $K'$  (константы Хаггинса) и  $\mu$  весьма различны для графт-сополимера, с одной стороны, и смесей полимеров винилацетата и метилметакрилата или обычных их сополимеров, с другой (при одинаковом молекулярном весе и содержании винилацетата). Такое же различие наблюдается в отношении характеристической вязкости.

Для проверки вискозиметрических данных, которые не могут дать прямого указания на молекулярный вес полимеров вследствие их разветвленной структуры, были определены осмометрически молекулярные веса приви-

\* Bevington и др., Nature (London), 170, 1926 (1952).

\*\* Smets, Claesen, J. Polymer Sci., 8, 289 (1952).

тых сополимеров и соответствующих им по составу смесей полимеров. Для привитых сополимеров были получены значительно большие значения молекулярных весов, превышающие в некоторых случаях миллион.

Аналогичную реакцию между поливинилацетатом (А) и метилметакрилатом (В) осуществить, однако, не удалось. Продукт реакции, полученный при сополимеризации 0.1 поливинилацетата, растворенного в 20 мл метилметакрилата, в присутствии 0.1 г перекиси бензоила в течение 5 час. при 103°, представлял собой смесь полимеров.

Сополимеризация 2 г полистирола, растворенного в 2.5 г винилацетата в присутствии 0.025 г перекиси бензоила, проводилась при температуре 80, 100 и 115° в продолжении 5 час. Содержание винилацетата в продуктах полимеризации было тем меньше, чем выше температура реакции. Эти данные противоречат механизму реакции путем передачи цепи. Величины внутренней вязкости полученных полимеров и константы  $K'$  соответствуют смесям полимеров. Таким образом, в данном случае привитые сополимеры не были получены.

Привитые полимеры могут быть получены по механизму передачи цепи\* при эмульсионной полимеризации мономеров винилацетата, хлористого винила и стирола, в присутствии латексов поливинилацетата, поливинилхлорида, полистирола и полиакрилонитрила. Характеристика методов получения латексов, использованных при исследовании, приведена в табл. 179.

Таблица 179

## Получение латексов

| Латекс                     | Мономер,<br>г | $K_2S_2O_8$ | Лаурил-<br>сульфат<br>натрия, г | Дистил-<br>лирован-<br>ная<br>вода, г | Темпера-<br>тура, °C | Конвер-<br>сия, % |
|----------------------------|---------------|-------------|---------------------------------|---------------------------------------|----------------------|-------------------|
| Полихлорвинил . . . . .    | 150           | 0.45        | 1.5                             | 350                                   | 45                   | 100               |
| Полиакрилонитрил . . . . . | 40            | 0.1         | 1.0                             | 250                                   | 60                   | 98                |
| Полистирол . . . . .       | 100           | 0.5         | 1.5                             | 200                                   | 60                   | 99                |
| Поливинилацетат . . . . .  | 100           | 0.5         | 1.5                             | 200                                   | 60                   | 100               |

Привитые сополимеры получались в бутылочках емкостью ~ 675 мл, в которые загружались латекс, мономер, инициатор ( $K_2S_2O_8$ ) и вода в количестве, необходимом для доведения соотношения мономер + полимер к воде до 1 : 2. Сополимеризация проводилась при температуре 60° в течение 16 час. (для винилацетата с полистиролом 24—40 час.). Сополимеры коагулировались при добавлении нескольких миллилитров 10%-го раствора хлористого кальция, отфильтровывались, промывались водой и высушивались при температуре 50°. Выход графт-сополимера (для систем винилацетат—полихлорвинил, винилацетат—полистирол, винилацетат—полиакрилонитрил) определялся путем исчерпывающего экстрагирования метанолом (растворяющим поливинилацетат, но не растворяющим графт-сополимер). Эффективность эмульсионной графт-сополимеризации повышается при увеличении отношения мономер—полимер в исходной смеси, увеличении концентрации инициатора и повышении температуры полимеризации и понижается при введении в реакцию актив-

\* H a y e s, J. Polymer Sci., 11, 531 (1953).

ных переносчиков цепи, таких, как додецилмеркаптан, или при иницировании полимеризации окислительно-восстановительной системой.

Так, если при соотношении винилацетат—полихлорвинил, равном 20 : 80, эффективность графт-сополимеризации составляет 0.40, то при соотношении 80 : 20 она достигает уже 0.90. Рационального объяснения этого явления пока еще не существует.

Действие температуры и окислительно-восстановительной системы иллюстрируется следующими данными: для системы винилацетат—полихлорвинил (50 : 50) в присутствии 0.4%  $K_2S_2O_8$  при 60° эффективность равна 0.52. При той же температуре, но в присутствии 0.5%  $K_2S_2O_8$  и 0.8%  $NaHSO_3$  эффективность равна 0.22, а при той же иницирующей системе, но при температуре 15° эффективность составляет лишь 0.03.

На рис. 104 показывается соотношение между количеством примененного инициатора и эффективностью графт-сополимеризации. Влияние концентрации инициатора на эффективность сополимеризации объясняется более высокой реакционной способностью радикалов, образующихся при распаде инициатора, по сравнению с реакционной способностью полимерных радикалов.

В табл. 180 приведены данные по эффективности различных полимеров и мономеров в реакции графт-сополимеризации.

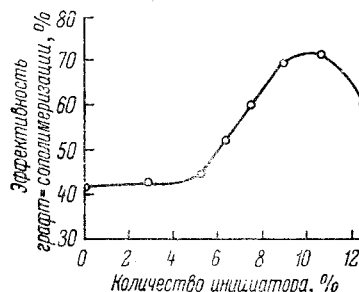


Рис. 104. Действие инициатора на графт-сополимеризацию в системе винилацетат—полихлорвинил.

Таблица 180

Эффективность привитой сополимеризации в различных системах при температуре 60°\*

| Мономер, г            | Полимер, г             | % золь-фракции | Эффективность |
|-----------------------|------------------------|----------------|---------------|
| 35 винилацетата.      | 65 полихлорвинила.     | 15             | 0.57          |
| 35 »                  | 65 полиакрилонитрила.  | 17.5           | 0.50          |
| 35 »                  | 65 полистирола.        | 29.5           | 0.16          |
| 50 »                  | 50 полихлорвинила.     | 20.5           | 0.59          |
| 50 хлористого винила. | 50 поливинилацетата.** | 18.4           | — ***         |
| 50 стирола.           | 50 поливинилацетата.   | 50             | — ***         |
| 50 винилацетата.      | 50 полистирола.        | 45             | 0.10          |

По своей активности в процессе полимеризации в рассматриваемых условиях исследованные мономеры могут быть расположены в ряд: хлористый винил > винилацетат > стирол >, а полимеры — в ряд: полихлорвинил > полиакрилонитрил > поливинилацетат > полистирол. Так как в данном случае реакция, вызывающая графт-полимеризацию (перенос цепи), аналогична реакции, вызывающей разветвление цепи в обычной полимеризации, то активность рядов может служить для ка-

\* 0.5 ч.  $K_2S_2O_8$  на 100 ч. мономера.

\*\* Полимеризация при 45°.

\*\*\* Вычисление действительной эффективности в этих опытах было невозможным, так как часть привитого сополимера была растворима в примененном растворителе.

чественного предсказания степени разветвления полимеров. Так, винилацетат является активным в виде мономера и полимера, следовательно, его полимер должен быть разветвленным. Это предсказание подтверждается данными исследования разветвленности поливинилацетатов.

Хартлей \* исследовал привитые полимеры поливинилацетата и поливинилового спирта. Водная дисперсия поливинилацетата была получена полимеризацией винилацетата, эмульгированного в воде в присутствии поливинилового спирта и щелочи; с водорастворимым персульфатным инициатором протекала реакция, приводящая к образованию привитого полимера: поливинилацетат—поливиниловый спирт. Полученные привитые полимеры были разделены методом хроматографического фракционирования. Путем изменения соотношения компонентов реакционной смеси были получены три различные дисперсии, в каждой из которых было два различных привитых полимера — растворимый в воде, с высоким содержанием поливинилового спирта, и нерастворимый, с низким содержанием последнего. Относительные количества этих привитых полимеров и молекулярно-весовое распределение поливинилацетата было различным для дисперсий разного состава.

Автор предполагает, что водорастворимый полимер образуется в начальной стадии реакции за счет радикалов, возникающих при распаде инициатора; радикалы сначала отрывают водород от молекулы поливинилового спирта, а далее полимерный радикал иницирует полимеризацию. Водонерастворимые образцы получают на последних стадиях полимеризации за счет передачи цепи от растущей цепи поливинилацетата к поливинилому спирту; образующийся радикал поливинилового спирта иницирует полимеризацию винилацетата.

Оба привитых полимера показывают при исследовании их инфракрасных спектров максимум поглощения при  $8.8 \mu$ , характерный для третичных спиртовых групп. На этом основании предполагается, что привитые цепи поливинилацетата связаны с молекулой поливинилового спирта у тех же атомов углерода, у которых расположена гидроксильная группа.

Было установлено,\*\* что прививка поливинилацетата к поливинилому спирту может быть осуществлена в условиях эмульсионной полимеризации винилацетата в присутствии частично омыленного поливинилового спирта. Получаемая при этом дисперсия более стабильна и отличается большей вязкостью, чем при применении полностью омыленного поливинилового спирта. Эффективность прививки на частично омыленном поливиниловом спирте также выше, чем на полностью омыленном.

Привитые сополимеры на основе частично омыленного поливинилацетата (основная цепь) и акрилонитрила (прививаемый мономер) могут быть получены следующим образом (Амер. п. 2569470): 20 г поливинилацетата, омыленного до содержания 26.2% ацетила и 80 г акрилонитрила, добавляется к 350 г воды, в которой растворено 10 г диоктилсульфосукцината натрия и 1 г  $K_2S_2O_8$ . Смесь встряхивается и нагревается при температуре  $55-65^\circ$  в течение 4 час. Получается 83 г сополимера, образующего устойчивые растворы в диметилформамиде.

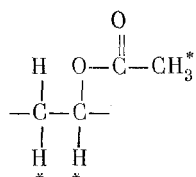
Сополимеры, состоящие из основных цепей поливинилацетата и привитых боковых цепей полиэтилена, получались\*\*\* при полимеризации этилена, осуществляемой при насыщении этиленом (при  $130^\circ$  и под дав-

\* Chem. Age, 80, № 2039, 221 (1958).

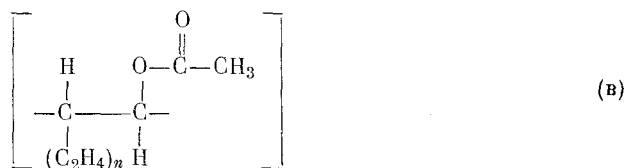
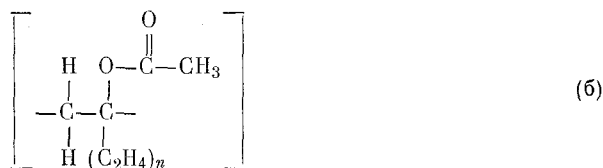
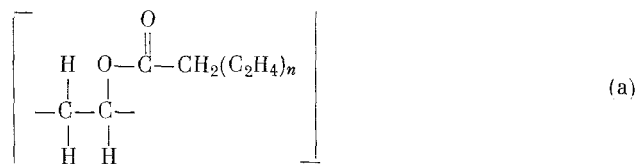
\*\* Okamura и др., Chem. High Polymers (Japan), 15, 165 (1958).

\*\*\* Roland, Richards, J. Polymer Sci., 9, 61 (1952).

лением от 20 до 84 ат) 20%-го бензольного раствора поливинилацетата в присутствии перекиси диэтила ( $C_2H_5OOC_2H_5$ ) (0.75 мл на 450 мл раствора поливинилацетата). Полимеризация проводилась в автоклаве из нержавеющей стали, продутом азотом, при температуре  $130^\circ$  в течение 8 час. Сополимер коагулировался из раствора при добавлении петролейного эфира и отфильтровывался. Сополимеры, полученные при указанном давлении, содержали 10—16% связанного этилена. Этилен может присоединяться к цепи поливинилацетата по трем пунктам, в которых образуются свободные валентности, вследствие передачи цепи инициатором или растущей цепью полимера, а именно (положения, отмеченные звездочкой):



В присутствии этилена свободные полимерные радикалы указанной структуры могут инициировать полимеризацию этилена. В результате образуются привитые к основной цепи поливинилацетата боковые цепи полиэтилена:



Точки прикрепления боковых полиэтиленовых цепей к основной цепи поливинилацетата, а следовательно, и наличие той или иной из трех возможных структур определялись путем метанолиза привитого сополимера. Метанолиз осуществляется в присутствии КОН в течение 1 часа при нагревании под обратным холодильником. Омыленные полимеры быстро осаждались из реакционной смеси, отфильтровывались и промывались горячим бензолом, затем метанолом и сушились на воздухе.

При метанолизе структуры (а) образуются длинноцепные жирные кислоты. Из структур (б) и (в) при этом образуются водонерастворимые поливиниловые спирты с привитыми цепями полиэтилена, отличить которые один от другого практически невозможно. Длинноцепные жирные кислоты находятся в фильтрате и промывных бензоле и метаноле, полученных при



метанолизе сополимера. Средняя длина боковых цепей в структурах (а) и (б) + (в) устанавливалась для структуры (а) путем определения углерода в смесях длинноцепных жирных кислот, полученных при метанолизе сополимера, и для структур (а) + (б) определением содержания углерода в смесях длинноцепных жирных кислот, полученных при окислении азотной кислотой, выделенных при метанолизе привитых сополимеров винилового спирта (при окислении привитого сополимера винилового спирта и этилена азотной кислотой были получены смеси щавелевой кислоты и высших жирных кислот, близких по среднему составу к  $C_{20}H_{37}O_2$ ). Образующийся в результате гомополимеризации этилена в небольшом количестве полиэтилен («полиэтиленовый воск» низкого молекулярного веса) предварительно извлекался из сополимеров винилового спирта экстракцией кипящим толуолом.

На основании данных анализа длинноцепных жирных кислот было установлено, что боковые полиэтиленовые ветви содержат от 11 до 50 звеньев этилена. При повышении давления этилена образование полиэтиленового воска увеличивается, а также возрастает пропорция этилена, связанного с главной поливинилацетатной цепью [структура (б) + (в)] по сравнению со связанным с ацетоксигруппами [структура (а)].

Методом переноса цепи получены также привитые сополимеры при взаимодействии поливинилбензоата с винилацетатом и метилметакрилатом.\* Соплимеризация поливинилбензоата (молекулярный вес 84 000) с винилацетатом проводилась при весовом соотношении компонентов 1 : 1 при 75° в присутствии 1% перекиси бензоила. Полученные при реакции продукты были растворены в ацетоне. Затем производилось фракционирование (основанное на осаждении при постоянном объеме раствора) путем отгонки ацетона и одновременного добавления к раствору абсолютного метанола. При обработке таким образом раствора смеси поливинилацетата и поливинилбензоата последний осаждается, а поливинил-ацетат остается в растворе. Поливинилацетат можно осадить из этого метанольного раствора добавлением воды. Начало осаждения происходит при  $\gamma=0.375$  (отношение объема осадителя к объему раствора). Применение такой методики разделения полимеров винилбензоата и винилацетата к привитым полимерам, полученным описанным выше способом, дало следующие результаты.

При охлаждении чистого (после отгонки ацетона) метанола были получены фракции, являющиеся практически чистым поливинилбензоатом. После добавления воды до  $\gamma=0.375$  осаждались фракции привитого сополимера (имеющего растворимость, промежуточную между растворимостью обоих гомополимеров). При дальнейшем добавлении воды ( $\gamma=0.468$ ) или выпаривания раствора в вакууме получалась фракция, представляющая собой практически чистый поливинилацетат (что было установлено путем инфракрасной спектроскопии). При описанной полимеризации поливинилбензоата с винилацетатом, по крайней мере 50% поливинилбензоата присутствует в средних фракциях (привитой сополимер). Пример фракционирования полимеризованной в течение 24 час. смеси приведен в табл. 181.

Таким образом, при реакции образуется заметное количество второго гомополимера. Молекулярный вес привитого сополимера (молекулярный вес исходного поливинилбензоата равен 84 000) фракции 2, определенный осометрически, оказался равным  $\sim 90\,000$ , тогда как вычисленный

\* S m e t s, H e r t o g h e, Makromol. Chem., 17, 189 (1956).

метанолизе сополимера. Средняя длина боковых цепей в структурах (а) и (б) + (в) устанавливалась для структуры (а) путем определения углерода в смесях длинноцепных жирных кислот, полученных при метанолизе сополимера, и для структур (а) + (б) определением содержания углерода в смесях длинноцепных жирных кислот, полученных при окислении азотной кислотой, выделенных при метанолизе привитых сополимеров винилового спирта (при окислении привитого сополимера винилового спирта и этилена азотной кислотой были получены смеси шавелевой кислоты и высших жирных кислот, близких по среднему составу к  $C_{20}H_{37}O_2$ ). Образующийся в результате гомополимеризации этилена в небольшом количестве полиэтилен («полиэтиленовый воск» низкого молекулярного веса) предварительно извлекался из сополимеров винилового спирта экстракцией кипящим толуолом.

На основании данных анализа длинноцепных жирных кислот было установлено, что боковые полиэтиленовые ветви содержат от 11 до 50 звеньев этилена. При повышении давления этилена образование полиэтиленового воска увеличивается, а также возрастает пропорция этилена, связанного с главной поливинилацетатной цепью [структура (б) + (в)] по сравнению со связанным с ацетоксигруппами [структура (а)].

Методом переноса цепи получены также привитые сополимеры при взаимодействии поливинилбензоата с винилацетатом и метилметакрилатом.\* Сополимеризация поливинилбензоата (молекулярный вес 84 000) с винилацетатом проводилась при весовом соотношении компонентов 1 : 1 при  $75^\circ$  в присутствии 1% перекиси бензоила. Полученные при реакции продукты были растворены в ацетоне. Затем производилось фракционирование (основанное на осаждении при постоянном объеме раствора) путем отгонки ацетона и одновременного добавления к раствору абсолютного метанола. При обработке таким образом раствора смеси поливинилацетата и поливинилбензоата последний осаждался, а поливинилацетат остается в растворе. Поливинилацетат можно осадить из этого метанольного раствора добавлением воды. Начало осаждения происходит при  $\gamma=0.375$  (отношение объема осадителя к объему раствора). Применение такой методики разделения полимеров винилбензоата и винилацетата к привитым полимерам, полученным описанным выше способом, дало следующие результаты.

При охлаждении чистого (после отгонки ацетона) метанола были получены фракции, являющиеся практически чистым поливинилбензоатом. После добавления воды до  $\gamma=0.375$  осаждались фракции привитого сополимера (имеющего растворимость, промежуточную между растворимостью обоих гомополимеров). При дальнейшем добавлении воды ( $\gamma=0.468$ ) или выпаривания раствора в вакууме получалась фракция, представляющая собой практически чистый поливинилацетат (что было установлено путем инфракрасной спектроскопии). При описанной полимеризации поливинилбензоата с винилацетатом, по крайней мере 50% поливинилбензоата присутствует в средних фракциях (привитой сополимер). Пример фракционирования полимеризованной в течение 24 час. смеси приведен в табл. 181.

Таким образом, при реакции образуется заметное количество второго гомополимера. Молекулярный вес привитого сополимера (молекулярный вес исходного поливинилбензоата равен 84 000) фракции 2, определенный осмометрически, оказался равным  $\sim 90\,000$ , тогда как вычисленный

\* S m e t s, H e r t o g h e, Makromol. Chem., 17, 189 (1956).

Таблица 181

**Фракционирование полимеризованной смеси поливинилбензоата  
с винилацетатом**

| Выход растворимых продуктов |        | $\gamma = \frac{\text{объем } H_2O}{\text{общий объем}}$ | Фракция |        |        | Содержание поливинилбензоата, % | Поливинилбензоат в % к общему весу |
|-----------------------------|--------|--|---------|--------|--------|---------------------------------|------------------------------------|
| вес, г                      | вес. % |  | №       | вес, г | вес. % |                                 |                                    |
| 3,512                       | 87,8   | Охлажденный метанол без добавки воды<br>0,375<br>0,468   | 1       | 0,982  | 28,9   | 95,4                            | 27,6                               |
|                             |        |  | 2       | 1,564  | 46,1   | 64,4                            | 29,7                               |
|                             |        |  | 3       | 0,846  | 25     | 8,6                             | 2,15                               |

(на основании данных инфракрасного анализа) из содержания винилбензоата составлял 130 000. Это расхождение (имеющее место при всех других опытах) может быть объяснено деструкцией цепей поливинилбензоата под действием свободных радикалов при нагревании.

Сополимеризация поливинилбензоата с метилметакрилатом осуществлялась аналогичным образом. При осаждении смеси гомополимеров винилбензоата и метилметакрилата из 2%-го ацетонового раствора получаются следующие результаты: при значении  $\gamma$  (для метанола), равном 0,264, осаждается 80 % поливинилбензоата. Полиметилметакрилат выпадает при значениях  $\gamma$  между 0,4 и 0,522. Выше этой величины оставшийся полимер осаждается при выливании раствора в воду. Сополимер (полученный при сополимеризации равного весового количества поливинилбензоата и метилметакрилата при 75° в присутствии 1% перекиси бензоила) после растворения в ацетоне (2%) был разделен на три фракции при температуре 25° добавлением метанола. Фракции подвергались дальнейшему разделению аналогичным методом. Содержание поливинилбензоата в каждой фракции и подфракции определялось путем инфракрасной спектрометрии. Исследование показало значительное увеличение растворимости привитых сополимеров по сравнению с поливинилбензоатом.

Влияние длины боковых ответвлений в привитом сополимере на некоторые физические свойства сополимеров рассматривалось, в частности, для основной цепи поливинилового спирта (способной к кристаллизации).<sup>\*</sup> Ответвления состояли из остатков длинноцепных жирных кислот. По мере увеличения длины боковых ответвлений, кристалличность полимера сначала уменьшается, а затем, при достаточно большой длине боковых цепей, снова возрастает, причем возникает решетка, характерная для соединений, образующих ответвления. Температура перехода первого рода также сначала понижается, причем сам переход становится нерезким. При достаточно большой длине боковых ответвлений переход первого рода происходит при температуре, характерной для соединений, образующих боковую цепь.

Ионизирующее облучение также может быть использовано для синтеза привитых полимеров. Облучая полимер А в присутствии мономера В, можно получить блок-полимер или привитой полимер. Мономер В под действием радиации может превращаться в гомополимер, загрязняющий

<sup>\*</sup> M a r k, Ann. N. Y. Acad. Sci., 57, 445 (1953).

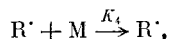
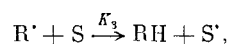
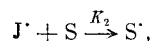
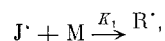
полимер АВ. Процесс сополимеризации наиболее эффективен, когда полимер более чувствителен к излучению, дает большее количество свободных радикалов, а гомополимеризация мономера при облучении идет с низкой скоростью.

Существует несколько способов привитой и блок-полимеризации под действием ионизирующего излучения. По одному из наиболее простых способов, полимер А погружают в мономер В и облучают, причем очистка мономера от ингибитора не обязательна. Присутствие ингибитора приводит к небольшому индукционному периоду. Мономер растворяют в соответствующем растворителе, однако необходимо учитывать чувствительность растворителя к излучению и возможность гомополимеризации мономера, инициированной свободными радикалами, образовавшимися из растворителя. Влияние температуры, мощности дозы, концентрации мономера и других условий на процесс сополимеризации еще не изучено.

Простым способом является также облучение полимера, набухшего в мономере. Количество образующегося при этом привитого полимера ограничивается степенью набухания полимера.

Приводим \* результаты исследования некоторых систем полимер—мономер. Количество привившегося мономера определялось экстракцией облученного продукта соответствующим растворителем (при этом гомополимер удалялся). Так, при облучении пленки полиэтилена толщиной 0.1 мм при интегральной дозе 2.9 МФЭР количество привившегося винилстеарата составило 7.2% от веса сополимера. Для тефлоновой пленки толщиной 0.025 мм при интегральной дозе 0.24 МФЭР количество привившегося винилацетата составило 2.2%.

**Количественная характеристика графт-сополимеризации.** Что касается количественной характеристики течения привитой сополимеризации в зависимости от основных параметров, то по этому вопросу имеется сравнительно немного материалов. Алфрей и Левис \*\* на основе статистической теории вывели математическое отношение для предсказания числа фракций основных молекул исходного полимера (А), которые будут содержать  $r$  ветвей, соединенных отрезком длиной  $m$ , числа основных молекул (А), содержащих сумму  $m$  присоединенных групп и, наконец, числа основных молекул (В) присоединенных групп в части, являющейся привитым сополимером. Позднее \*\*\* было выведено уравнение для «степени разветвления» при полимеризации винилацетата и, наконец, уравнение, связывающее отношение количества привитого полимера ко всему вновь образовавшемуся полимеру с контролируемыми параметрами сополимеризации. \*\*\*\* При выводе уравнения было предположено, что ход процесса привитой сополимеризации определяется следующими реакциями:

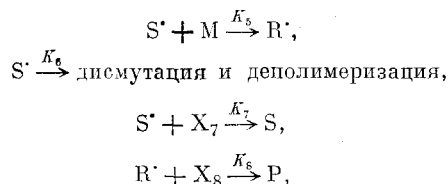


\* Ballantine, *Mod. Plast.*, 35, 171 (1958).

\*\* Alfrey, Lewis, *J. Polymer Sci.*, 4, 767 (1949).

\*\*\* Wheeler, Lavin, Crozier, *J. Polymer Sci.*, 9, 157 (1952).

\*\*\*\* Voeks, *J. Polymer Sci.*, 18, 123 (1955).



где  $J^*$  — инициатор;  $R^*$  — радикал растущего полимера;  $S$  — основной полимер (или, точнее, активные места на молекулах основного полимера);  $X$  — любой из реагентов, присутствующих в системе, которые обрывают цепь (кроме механизма переноса цепи);  $M$  — мономер. На основании ряда рассуждений и преобразований выводится уравнение

$$\begin{aligned}
 F_B = & \frac{\frac{K_2[S]}{K_2[S] + K_1[M]} + \frac{K_3[S]}{K_3[S] + K_4[M] + K_8[X_8]}}{1 + \frac{K_2K_5[S][M]}{(K_2[S] + K_1[M])(K_5[M] + K_6 + K_7[X_7])} - \frac{K_2[S]}{K_2[S] + K_1[M]}} + \\
 & + \frac{\frac{K_2K_3[S]^2}{(K_2[S] + K_1[M])(K_3[S] + K_4[M] + K_8[X_8])}}{1 + \frac{K_2K_5[S][M]}{(K_2[S] + K_1[M])(K_5[M] + K_6 + K_7[X_7])} - \frac{K_2[S]}{K_2[S] + K_1[M]}} \times \\
 & \times \frac{K_5[M]}{K_5[M] + K_6 + K_7[X_7]},
 \end{aligned}$$

где  $F_B$  (частное от деления количества, связанного с основной цепью привитого полимера, на количество всего образовавшегося, привитого и чистого, гомополимера) — фракция ответвления.

В процессе привитой сополимеризации конкурируют четыре основных процесса, соотношение которых определяет величину «фракции ответвления», а именно: а) конкуренция между мономером ( $M$ ) и полимером ( $S$ ) в отношении инициатора; б) конкуренция различных реакций обрыва цепи полимерного радикала  $R^*$ ; в) конкуренция за радикал полимера  $S^*$  между мономером  $M$  и различными обрывающими цепь реагентами  $X$ ; г) конкуренция между мономером  $M$  и полимером  $S$  за полимерные радикалы  $R^*$ .

Из этих процессов наиболее важным является первый, при развитии которого в пользу полимера  $S$  реакция разветвления может сделаться практически единственной и гомополимера из полимера вовсе не образуется.

Если  $K_4[M] + K_3[S]$  значительно больше, чем  $K_8[X_8]$  и  $K_5[M]$  значительно больше  $K_6 + K_7[X_7]$ , то уравнение для фракции ответвления примет вид:

$$F_B = \frac{K_2[S]}{K_2[S] + K_1[M]} + \frac{K_3[S]}{K_3[S] + K_4[M]} - \frac{K_2K_3[S]^2}{(K_2[S] + K_1[M])(K_3[S] + K_4[M])}.$$

При малом отношении полимера  $[S]$  к мономеру  $[M]$ , например, когда  $K_2[S]$  значительно меньше  $K_1[M]$  и  $K_3[S]$  много меньше  $K_4[M]$ , уравнение еще более упростится:

$$F_B = \frac{[S]}{[M]} \left( \frac{K_2}{K_1} + \frac{K_3}{K_4} \right) + \left( \frac{[S]}{[M]} \right)^2 \frac{K_2K_3}{K_1K_4}.$$

Зависимость  $F_V[M]/[S]$  от  $[S]/[M]$  будет линейной с пересечением  $\frac{K_2}{K_1} + \frac{K_3}{K_4}$  и наклоном  $\frac{K_2 K_3}{K_1 K_4}$ . Из этих отношений могут быть вычислены  $\frac{K_2}{K_1}$  и  $\frac{K_3}{K_4}$ .

**Получение блочных сополимеров.** Блочные сополимеры винилацетата и стирола были получены\* путем полимеризации стирола в присутствии поливинилацетата, содержащего перекисные группировки, в растворе бензола при температуре 85—100°. Поливинилацетат (молекулярный вес ~ 60000) получался полимеризацией винилацетата в растворе бензола в присутствии перекиси фталила при 70°. Блок-сополимеры винилацетата и стирола отделялись от гомополимеров стирола осаждением метанолом из раствора смеси полимеров в хлороформе или метилэтилкетоне. Состав полимеров определялся с помощью инфракрасной спектроскопии. Было показано, что молекулярный вес отрезков поливинилацетата в блок-сополимере равен ~ 64000.

Блок-сополимеры стирола и винилацетата по аналогичной схеме, исходя из полистирола, содержащего перекисные группировки, получить не удалось, по-видимому в связи с ингибирующим действием полистирола на полимеризацию винилацетата.

Блок-сополимеры винилацетата и метилметакрилата были получены\*\* при полимеризации винилацетата под действием  $\gamma$ -излучения до глубины превращения ~ 70%, после чего облучение прекращалось и в систему добавлялась эмульсия метилметакрилата. Дальнейшую сополимеризацию вызывали радикалы, «застывшие» в частицах образовавшегося поливинилацетата. Блок-сополимеры метакриловой кислоты и винилацетата могут быть получены путем сополимеризации в водной эмульсии при инициаторе  $K_2S_2O_8$  или в растворе в бензоле при инициаторе — динитриле азоизомаксиланной кислоты. Проведенное исследование свойств сополимеров (химический анализ, фракционирование, растворимость, гидролиз) показало, что структура их одинакова независимо от метода их получения.

### ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ («СПИТЫЕ») СОПОЛИМЕРЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Полимеры, связанные поперечными связями, могут быть получены различными методами. Основными методами являются: а) включение в цепь полимера двойных связей (присутствующих не в основной цепи, а в ответвлениях), способных к дальнейшим реакциям полимеризации; б) использование наличия в цепи полимера функциональных групп (например, гидроксильных), способных к реакциям друг с другом (или дивалентными низкомолекулярными соединениями), приводящим к образованию мостичной связи между макромолекулами; в) облучение линейных полимеров ядерными частицами, вызывающее образование свободных радикалов и установление поперечных связей.

Два последних метода (б, в) рассмотрены в главе III, применительно к образованию пространственных полимеров при получении нерастворимых модификаций поливинилового спирта. Наряду с использованием гидроксильных групп в звеньях винилового спирта для образования пространственных сополимеров могут быть использованы функциональные

\* S m e t s, J. Polymer Sci., 17, 51 (1955).

\*\* A l l e n и др., Nature, 177, 910 (1956).

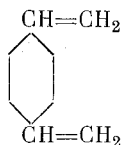
группы, содержащиеся в звеньях мономера, вводимого в основную цепь сложного поливинилового эфира (и получаемого из него поливинилового спирта) путем сополимеризации. Примером такого процесса является использование N-метилольных групп в сополимере, получаемом путем сополимеризации винилацетата с метилолкротономидом и последующего алкоголиза сополимера.\*

Метилольные группы, находящиеся в различных цепях сополимера, реагируют друг с другом с образованием метиленового (при отщеплении воды и формальдегида) или эфирного мостика в зависимости от условий термообработки сополимера. При этом образуется сшитый полимер. Последнее обстоятельство было доказано путем нагревания растворов сополимера винилацетата и метилолкротономидом в толуоле в приборе Дина и Старка. При отгонке толуола с парами последнего отгонялась вода в количестве, отвечающем содержанию метилольных групп в сополимере, а образовавшийся сшитый полимер выпадал из раствора.

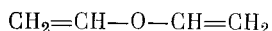
Аналогичный процесс происходит и при нагревании твердого сополимера в отсутствие растворителя. Так, пленка из сополимера винилового спирта и метилолкротономидом (3 мол. %), подвергнутая нагреванию при  $140^\circ$  в течение 20 мин., делается не растворимой в кипящей воде, тогда как обработанная таким же образом пленка из поливинилового спирта сохраняет растворимость в воде. Механическая прочность сшитого таким образом сополимера повышается. Аналогичные результаты получаются при обработке смесей сополимеров винилового спирта с метилолкротономидом и винилового спирта с кротономидом (при этом метиленовые мостики между цепями образуются при взаимодействии групп  $-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OH}$  и  $-\text{NH}_2$ ). Описывается также применение для образования сшитых полимеров омыленных сополимеров винилацетата и различных акриловых производных [Яп. п. 7360 (1955)] и др.

Первый метод (а) сводится к сополимеризации дивинилового (винилового) мономера с тетра- (или поли-) реактивными. Пространственный сополимер получается или непосредственно в процессе реакции сополимеризации, или же при соответствующих условиях в первой стадии реакции получается линейный сополимер, содержащий двойные связи в боковых ответвлениях, которые могут быть введены в реакцию, приводящую к образованию сшитого поперечными связями пространственного сополимера при специальной обработке во второй стадии реакции. В качестве второго тетра- (и поли-) реактивного компонента, применяемого при реакции сополимеризации со сложными виниловыми эфирами, следует отметить:

а) дивинилбензол

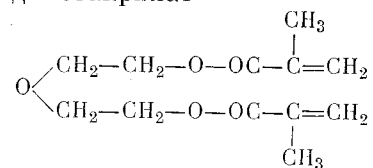


б) дивиниловый эфир



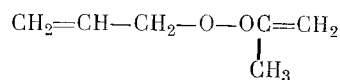
\* С. Ушаков, ДАН СССР, 128, 117 (1959).

в) диэтиленгликольдиметакрилат

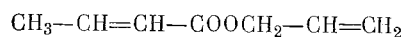


г) полиэтиленгликольдиметакрилат

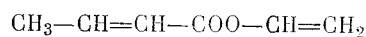
д) аллилметакрилат



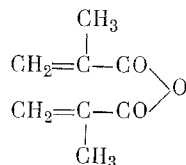
е) аллилкротонат



ж) винилкротонат

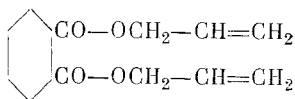


з) ангидрид метакриловой кислоты

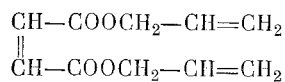


и) пентаэритриттетраметакрилат

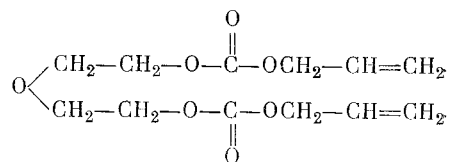
к) диаллилфталат



л) диаллилмалеат

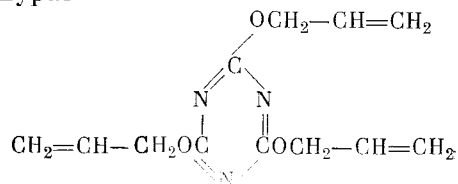


м) диэтиленгликольбисаллилкарбонат



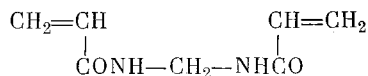
н) триэтиленгликольбисаллилкарбонат

о) триаллилцианурат





## п) метиленбисакриламид

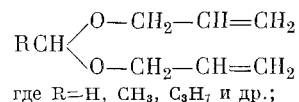


и другие аналогичные мономеры.

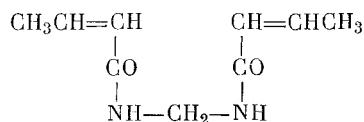
Все эти мономеры способны к гомополимеризации, но чаще всего они сополимеризуются в различной пропорции и при различных условиях с мономерами, содержащими одну двойную связь, в частности со сложными виниловыми эфирами.

Особую группу тетра-(и поли-)реактивных мономеров представляют собой такие, которые практически неспособны к гомополимеризации, но вступают в гетерополимеризацию с виниловыми эфирами. К таким соединениям принадлежат:

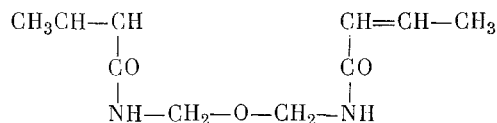
## р) ацетали аллилового спирта



## с) метиленбискротонамид



## т) диэфир метилолкротонамида



и некоторые другие.

Штаудингер, впервые открывший явление образования трехмерных полимеров путем сополимеризации моно- и дивинильных мономеров (стирола с дивинилбензолом), полагал, что моно- и дивинильные мономеры при сополимеризации в любом случае образуют пространственные полимеры.\* В дальнейшем это положение было опровергнуто Норришем и Брукменом,\*\* установившими, что трехмерные полимеры образуются при сополимеризации винильного производного не с каждым тетрафункциональным (дивинильным) соединением, а только с некоторыми из них, что увеличение концентрации дивинильного соединения замедляет скорость сополимеризации и что дивинильное соединение обладает различной активностью в образовании трехмерного сополимера. Авторы высказали предположение, что основным фактором является степень поляризации винильных групп.

Рутковский\*\*\* считает, что поляризуемость — необходимое, но не достаточное условие для получения сополимера сетчатой структуры. Берлин\*\*\*\* определяет условия образования трехмерного полимера: 1) функциональностью структуры реагирующих молекул; 2) степенью поляризации; 3) пространственными затруднениями при реакции.

\* Staudinger, Ber., 67, 1164 (1934).

\*\* Norrish, Broakman, Proc. Roy. Soc., 163A, 205 (1937).

\*\*\* Б. Рутковский, И. Забродина, ПОХ, 8, 441 (1940).

\*\*\*\* А. Берлин, Успехи химии, 9, 642 (1940).

Другие исследователи \* также полагали, что для осуществления сшивки расстояние между винильными группами в дивинильном мономере должно быть достаточно большим. В настоящее время различают: «симметричные» дивинильные соединения, в которых обе винильные группы одинаковы, и «несимметричные», в которых винильные группы неодинаковы (например, дивинилбензол и дивиниловый эфир, с одной стороны, и винилакрилат, с другой). «Независимыми» называют винильные группы, у которых активность свободной группы не изменяется при вступлении второй группы в цепь полимера (например, винильные группы, разделенные длинной цепью, не содержащей сопряженных ненасыщенных связей). Изменение активности второй винильной группы при включении в цепь полимера — первой винильной группы может объясняться различными причинами: а) изменением электронной структуры второй двойной связи (например, при уничтожении сопряженной системы и превращении при этом второй винильной группы в «простую» моноактивную связь); б) пространственными затруднениями, возникающими для проявления активности второй винильной группы при вступлении первой в цепь полимера при близком нахождении их друг от друга.\*\*

Для трехмерных сополимеров вследствие перехода их в нерастворимое состояние уже при незначительном числе поперечных связей-сшивок непригодны обычные методы исследования линейных полимеров. Поэтому для трехмерных полимеров можно применить лишь косвенные методы изучения процесса их образования и установления структуры (длина отрезка цепи между сшивками и др.). В качестве таких методов применяются: 1) определение точки желатинизации; 2) измерение степени набухания; 3) установление содержания золя и геля; 4) изучение растворов сополимера при малой степени сшивки; 5) получение из сшитого сополимера линейного полимера путем «развязывания» поперечных связей без повреждения цепей полимера.

Для исследования кинетики образования сшитых пространственных сополимеров можно пользоваться только первым методом.

Точка желатинизации (соответствующая глубине превращения из мономеров в полимер, при которой полимер «скачкообразно» становится нерастворимым и вязкость раствора перестает характеризовать полимер) наблюдается тогда, когда число поперечных связей достигает половины числа цепей. Алфрей на основании теоретических работ Флори,\*\*\* исходящих из допущения, при котором совместная полимеризация рассматривается только как реакция роста цепи, применил метод статистического анализа для наиболее простого случая сополимеризации винильного соединения с симметрическим дивинильным. Если в системе имеется большой избыток компонента А, то желатинизация начинается в данном случае тогда, когда доля  $x$  винильных групп, вошедших в полимерные цепи, будет равна  $x = \frac{1}{P_x^2} \left( \frac{A}{B} \right)$ , где  $P$  — степень полимеризации;  $A$  — молярная концентрация винильных групп моновинильного соединения;  $B$  — молярная концентрация винильных групп дивинильного соединения.  $\alpha = \frac{K_{AB}}{K_{AA}}$ ;  $K_{AB}$  и  $K_{AA}$  — константы скорости полимеризации в системе  $A + B$  и  $A + A$  соответственно.

\* Loshak, Fox, J. Am. Chem. Soc., 75, 3544 (1953).

\*\* Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк. Соплимеризация. Изд. ИЛ, М., стр. 166 (1953).

\*\*\* Flory, J. Am. Chem. Soc., 69, 30, 2893 (1947).

На основании этого выражения (Флори) Алфрей сделал следующие выводы:

1) имеется обратная зависимость между точкой желатинизации и средней длиной линейных цепей; факторы, уменьшающие  $P$ , задерживают желатинизацию;

2) чем больше  $A$  по отношению к  $B$ , тем дольше будет расти цепь до начала желатинизации;

3) точка желатинизации очень сильно зависит от значения  $\alpha$ : если  $\alpha = 1$ , то сополимер будет однороден в смысле распределения мономерных групп, если  $\alpha \neq 1$ , то получающийся сополимер неоднороден; в этом случае: если  $\alpha < 1$ , то образующиеся в начале процесса полимерные молекулы имеют мало боковых цепей, способных к образованию поперечных связей; молекулы, образующиеся при дальнейшем развитии процесса, содержат более часто расположенные поперечные связи.

Штокмайер\* для совместной полимеризации дивинильного и моновинильного соединения составил следующее уравнение для точки желатинизации:

$$\alpha_c = \frac{1}{P(\lambda_w - 1)},$$

где  $P$  — содержание дивинильного соединения в исходной смеси;  $\lambda_w$  — средняя степень полимеризации (между узлами);  $\alpha_c$  — глубина превращения.

Исследования, проведенные с рядом систем мономеров, показали, однако, что имеет место слабое соответствие между теоретическими расчетами и данными опыта. В большинстве случаев желатинизация наступает позже, чем это можно было бы ожидать на основании применяемых формул (при более высокой степени превращения мономера в полимер); это обычно объясняется тем, что статистическая теория не применима для случаев сильно спитых систем, так как в этих системах диффузия радикалов сильно замедляется.

Таким образом, кинетика образования трехмерных сополимеров представляет собой очень сложную проблему. Различные статистические теории хотя и описывают в некотором приближении этот процесс, но все же еще не существует такого уравнения для определения точки желатинизации, которое соответствовало бы действительности.

**Установление количества поперечных связей в трехмерных сополимерах.** Для установления структуры спитых сополимеров (определение длины отрезков цепи между узлами) используется тот факт, что в спитых сополимерах обычно содержится две фракции — растворимая (золь-фракция) и нерастворимая (гель-фракция). Ранняя теория Флори,\*\* относящаяся к этому вопросу, была развита далее Чарлсби.\*\*\* Флори исходил из предположения, что все цепи имеют одинаковую длину. Чарлсби исходил из случайного распределения макромолекул по размерам и вывел следующую формулу:

$$S(1 + \gamma - \gamma_s) = 1,$$

где  $S$  — золь-фракция (для линейного сополимера  $S=1$ );

$\gamma$  — число поперечных связей.

Полученная автором, таким образом, теоретическая кривая  $S-\gamma$  и наблюдаемые данные хорошо совпадают.

\* Stockmayer, J. Chem. Phys., 12, 125 (1944).

\*\* Flory, J. Phys. Chem., 46, 132 (1942).

\*\*\* Charlesby, J. Polymer Sci., 11, 521 (1953).

Для определения числа сшивок большее значение имеет также измерение степени набухания пространственных сополимеров. На основании термодинамической теории Флори,\* исходя из равновесного состояния растворителя и геля и принимая во внимание энтропию смеси и энтропию конфигурации полимерных цепей, была установлена формула для молекулярного веса отрезка цепи между узлами:

$$M_c = \frac{Pv\gamma^{1/3}}{\left[ \frac{K\gamma^2}{2} + \ln(1-\gamma)\gamma \right]},$$

и если набухание велико:

$$M_c = \frac{2Pv}{\gamma^{2/3}(1-K)},$$

где  $M_c$  — молекулярный вес отрезка между узлами;  $P$  — плотность полимера;  $v$  — молярный объем растворителя;  $\gamma$  — отношение объема сухого и набухшего полимера;  $K$  — константа.

По мнению Чарлсби,\*\* в приведенной формуле не учитывается влияние ряда факторов и поэтому, при низких степенях сшивки значения  $\gamma$  получаются ниже наблюдаемых. Для более близкого соответствия необходимо относить величины  $\gamma$  и учитывать значение числа поперечных связей только для геле-фракции, а не всего полимера, а также учитывать, что не каждая поперечная связь в геле служит действительным мостиком между цепями. В связи с последним обстоятельством было введено понятие об «эффективности сшивки», определяющее количество дивинильного мономера, выраженное в молярных долях, прореагировавшего объема винильными группами.\*\*\*

Это понятие выведено на основании дилатометрического исследования полимеризации в отдельности моновинильных (метилметакрилат) и дивинильных (диметакрилаты различных гликолей) мономеров и их сополимеризации. Оказалось, что моновинильные соединения дают одно и то же молярное сокращение объема, а дивинильные — различное, в зависимости от их структуры, причем не доходящее до объема полного превращения. Из этого можно заключить, что при полимеризации дивинильных соединений в цепи остаются непрореагировавшие винильные «хвостики», имеющие пониженную скорость диффузии (поскольку они закреплены в цепи одной винильной группой), что ведет к снижению скорости реакции или даже предотвращает реакцию этих групп. Указанное явление проявляется особенно резко, если в ходе полимеризации сополимер затвердевает (температура полимеризации ниже  $T_c$ ).

Впервые сшитые сополимеры винилацетата путем сополимеризации винилацетата с дивиниловым эфиром были получены Блейки и Крози.\*\*\*\* Для получения сополимера навеска 1.8 г дивинилового эфира была смешана с 14.1 г винилацетата и помещена в запаянную трубку. Трубку нагревалась в течение 6 час. при 79°. Параллельно в таких же условиях был поставлен опыт с чистым винилацетатом без добавки дивинильного эфира. В первой трубке был получен бесцветный прозрачный гель, не растворимый в ацетоне. Полимер не растворялся также при нагревании в уксусной кислоте при 160°. В концентрированной соляной кислоте он набухал, но не растворялся. Во второй трубке был получен обычный поливинилацетат высокой вязкости. Авторы сделали вывод, что полученный ими

\* Flory, Rehner, J. Chem. Phys., 11, 521 (1943).

\*\* Charlesby, J. Polymer Sci., 11, 521 (1953).

\*\*\* Loshaek, Fox, J. Am. Chem. Soc., 75, 3544 (1953).

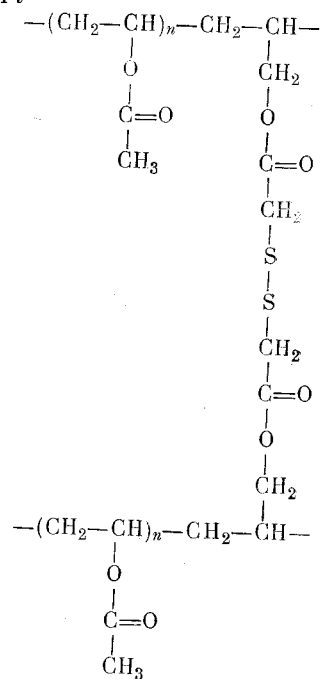
\*\*\*\* Blaikie, Crozier, Ind. Eng. Chem., 28, 1155 (1936).

нерастворимый полимер аналогичен полученному Штаудингером сшитому полимеру стирола с дивинилбензолом. Нерастворимость полученного сшитого сополимера не давала возможности исследовать его обычными методами.

Для исследования структуры пространственных сополимеров особую роль играет количественное определение поперечных связей.

Химические методы определения густоты поперечных связей разработаны лишь для отдельных случаев. Так, Алфрей \* изучил сополимеризацию винилацетата с диаллилдитиогликолятом в целях получения сополимеров с пространственной сеткой, в которых число сшивок могло бы контролироваться достаточно точными химическими методами (по общепринятой практике диаллиловый эфир рассматривается как «дивинильное» соединение). Для этого было необходимо, чтобы такие сшивки могли расщепляться в мягких условиях соответствующих реакций так, чтобы не происходило никаких других изменений в структуре полимера. В изученном автором процессе в качестве второго сшивающего компонента реакции применялся мономер, имеющий две аллильные эфирные группы, расположенные симметрично около дисульфидной связи. Относительные активности аллиловых соединений и винилацетата почти эквивалентны при сополимеризации,\*\* вследствие чего состав сополимера практически не зависит от степени конверсии и получаемая пространственная сетка достаточно однородна.

У полученного при этом сополимера с дисульфидными сшивками при восстановлении до тиола поперечные связи разрываются и освобождаются «первоначальные цепные молекулы» (термин «первоначальные молекулы» применен Флори для обозначения линейных молекул, которые образовались бы при разрушении всех поперечных связей). Полученные сополимеры имели структуру:



\* Alfrey, Berdick, J. Polymer Sci., 11, 61 (1953).

\*\* Lewis и др., J. Am. Chem. Soc., 70, 1527 (1948).

Для определения числа сшивок большое значение имеет также измерение степени набухания пространственных сополимеров. На основании термодинамической теории Флори,\* исходя из равновесного состояния растворителя и геля и принимая во внимание энтропию смеси и энтропию конфигурации полимерных цепей, была установлена формула для молекулярного веса отрезка цепи между узлами:

$$M_c = \frac{Pv^{1/3}}{\left[ \frac{K\sqrt{2}}{2} + \ln(1-\nu)\nu \right]},$$

и если набухание велико:

$$M_c = \frac{2Pv}{\nu^{5/3}(1-K)},$$

где  $M_c$  — молекулярный вес отрезка между узлами;  $P$  — плотность полимера;  $v$  — молярный объем растворителя;  $\nu$  — отношение объема сухого и набухшего полимера;  $K$  — константа.

По мнению Чарлсби,\*\* в приведенной формуле не учитывается влияние ряда факторов и поэтому, при низких степенях сшивки значения  $\nu$  получаются ниже наблюдаемых. Для более близкого соответствия необходимо относить величины  $\nu$  и учитывать значение числа поперечных связей только для геле-фракции, а не всего полимера, а также учитывать, что не каждая поперечная связь в геле служит действительным мостиком между цепями. В связи с последним обстоятельством было введено понятие об «эффективности сшивки», определяющее количество дивинильного мономера, выраженное в молярных долях, прореагировавшего общими винильными группами.\*\*\*

Это понятие выведено на основании дилатометрического исследования полимеризации в отдельности мэновинильных (метилметакрилат) и дивинильных (диметакрилаты различных гликолей) мономеров и их сополимеризации. Оказалось, что моновинильные соединения дают одно и то же молярное сокращение объема, а дивинильные — различное, в зависимости от их структуры, причем не доходящее до объема полного превращения. Из этого можно заключить, что при полимеризации дивинильных соединений в цепи остаются непрореагировавшие винильные «хвостики», имеющие пониженную скорость диффузии (поскольку они закреплены в цепи одной винильной группой), что ведет к снижению скорости реакции или даже предотвращает реакцию этих групп. Указанное явление проявляется особенно резко, если в ходе полимеризации сополимер затвердевает (температура полимеризации ниже  $T_g$ ).

Впервые сшитые сополимеры винилацетата путем сополимеризации винилацетата с дивиниловым эфиром были получены Блейки и Крози.\*\*\*\* Для получения сополимера навеска 1.8 г дивинилового эфира была смешана с 14.1 г винилацетата и помещена в запаянную трубку. Трубку нагревали в течение 6 час. при 79°. Параллельно в таких же условиях был поставлен опыт с чистым винилацетатом без добавки дивинильного эфира. В первой трубке был получен бесцветный прозрачный гель, не растворимый в ацетоне. Полимер не растворялся также при нагревании в уксусной кислоте при 160°. В концентрированной соляной кислоте он набухал, но не растворялся. Во второй трубке был получен обычный поливинилацетат высокой вязкости. Авторы сделали вывод, что полученный ими

\* Flory, Rehner, J. Chem. Phys., 11, 521 (1943).

\*\* Charlesby, J. Polymer Sci., 11, 521 (1953).

\*\*\* Loshaek, Fox, J. Am. Chem. Soc., 75, 3544 (1953).

\*\*\*\* Blaikie, Crozier, Ind. Eng. Chem., 28, 1155 (1936).

Сополимеризация проводилась при температуре 70° в запаянных трубках из стекла пирекс в течение 72 час. до достижения конверсии около 90%. В качестве инициатора применялась перекись бензоила (0.2% по весу винилацетата). В качестве растворителя применялся бензол (50% от веса смеси). Полученным при сополимеризации гелям давали усыхать и затем, перед восстановлением, подвергали набуханию в метаноле. Растворимые сополимеры растворялись в толуоле, затем 3 раза переосаждались и каждый раз сушились при комнатной температуре. Первое переосаждение производилось в смеси гексана и ксилола (11:1), второе и третье — в гексане. Для восстановления 1 г сополимера растворялся или набухал в 20 мл метанола, затем медленно добавлялось 6.7 мл све-

приготовленной тиогликолевой кислоты  $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_2\text{SH}$  и устанавливался pH смеси 7.0 (при помощи добавки NaOH). При этом дитиоэфирная поперечная связь  $-\text{S}-\text{S}-$  разрывалась  $\rightarrow -\text{SH}+\text{SH}-$ . Гелеобразные сополимеры при этом переходили в растворы после одно-двухнедельного стояния при комнатной температуре. Анализ на сульфгидрил производился добавлением избытка раствора йода и обратным титрованием с тиосульфатом. По количеству образовавшихся сульфгидрильных групп устанавливалось число поперечных связей в сополимере.

Нейтральная среда и умеренная температура при восстановлении сводили до минимума возможность гидролиза поливинилацетата. Восстановленные полимеры осаждались при выливании раствора в холодную воду, высушивались под вакуумом, растворялись в метаноле и повторно осаждались. После высушивания под вакуумом они были растворимы в толуоле. Вязкость полимеров определялась в толуоле при 30° в вискозиметре Оствальда. Проведенные исследования показали, что по мере увеличения содержания диаллилдитиогликолята в реакционной смеси от 0 до 0.05 мол. % характеристическая вязкость полимеров увеличивается (от 52.0 до 100.0). При содержании диаллилдитиогликолята 0.066 мол. % уже образуется гель (рис. 105). Отсутствие воздуха при полимеризации приводит к увеличению вязкости сополимера при данном содержании диаллилдитиогликолята. После восстановления полимеры показали некоторое падение вязкости с увеличением диаллилдитиогликолята в смеси. Так как поливинилацетатная цепь в условиях восстановления оставалась практически неизменной, то причину этого явления следует искать в особенности полимеризации диаллильных соединений, сопровождающейся переносом цепи и образованием стабильных аллильных радикалов.\* Таким образом, этот метод дает возможность установить число сшивок между цепями полимера и является полезным для дальнейшего развития теории трехмерной сополимеризации и для изучения свойств спитых полимеров.

Сополимеризация винилацетата с диаллилацетатами, получаемыми при взаимодействии аллилового спирта с формальдегидом, ацетальдегидом и другими альдегидами, была осуществлена С. Ушаковым, И. Арбузовой и С. Плоткиной (Авт. свид. СССР 77051). Описанный процесс отличается тем, что диаллилацетаты, не способные к гомополимеризации, активно сополимеризуются с винилацетатом и другими сложными виниловыми эфирами в присутствии обычных инициаторов полимеризации, образуя гетерополимеры. Эти гетерополимеры пространственной струк-

\* Bartlett, Altschul, J. Am. Chem. Soc., 67, 816 (1945).

туры не растворимы в обычных органических растворителях и отличаются повышенной теплостойкостью. Такая гетерополимеризация может быть осуществлена, например, следующим образом: смесь из 100 г винилацетата, 2 г диаллилформаль и 0.2 г перекиси бензоила нагревают при 70° в течение 48 час. В результате реакции получается твердый прозрачный полимер, лишенный присущего поливинилацетату свойства «хладотекучести». Сополимеризация может быть также осуществлена по суспензионному механизму (бисерная сополимеризация).

Подробное изучение процесса сополимеризации винилацетата с диаллилацетатами было выполнено Ушаковым и Санто.\* Для сополимеризации были взяты диаллилформаль (температура кипения 139—140°,  $d_4^{20}=0.8991$ ,  $n_D^{20}=1.4320$ ), диаллилацеталь (температура кипения 148—150°,  $d_4^{20}=0.8851$ ,  $n_D^{20}=1.4265$ ) и диаллилбутираль (температура кипения 61—64° при 6 мм,  $d_4^{20}=0.9116$ ,  $n_D^{20}=1.4335$ ). Сополимеризация этих ацеталей с винилацетатом (99.5%-м) осуществлялась в блоке, эмульсии и суспензии. При сополимеризации винилацетата с ацеталами в блоке (100 мол. винилацетата на 1 мол. ацетала) сополимеризация прошла во всех случаях с образованием стеклообразных прозрачных сополимеров, не растворимых в органических растворителях.

Для эмульсионной полимеризации были установлены оптимальные условия: температура полимеризации 68.5—69°, что достигалось применением бани, состоящей из 67.3% дихлорэтана и 33.7% этилового спирта, модуль ванны 1:1, инициатор — эмульгатор  $K_2S_2O_8$  (0.5% по мономерам). Эмульсия осаждалась при добавлении электролита (NaCl). При соотношении 1 мол. диаллилацетала на 100 мол. винилацетата процесс сильно замедлялся вследствие ингибирующего воздействия диаллилацетала. Результаты опытов показали, что при молярном проценте диаллилформаль 0.1, 0.3 и 0.7 получают нерастворимые сополимеры. Полимеры с 0.3 и 0.7 мол.% диаллилформаль комкуются вследствие наличия мономера винилацетата, в связи с чем перед коагуляцией эмульсии не вошедший в реакцию мономер отгонялся с паром.

Все сополимеры с диаллилформалем оказались не растворимыми во всех органических растворителях. Продукты, полученные с диаллилэтиалем и с диаллилбутиралем, растворялись независимо от количества введенного в реакцию ацетала. Было установлено, что в условиях эмульсионной сополимеризации диаллилэтиаль и диаллилбутираль легко гидролизуются, вследствие чего сшивок не образуется.

Суспензионная (бисерная) сополимеризация протекала в условиях, менее способствующих гидролизу диаллилацеталей. Для сополимери-

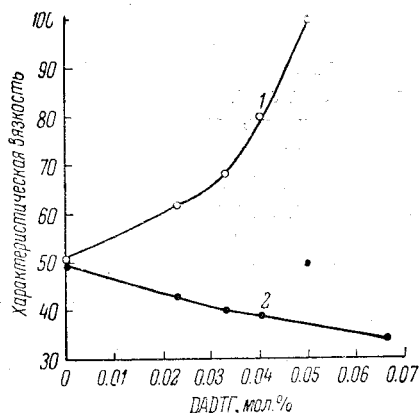


Рис. 105. Характеристика сополимеров до и после их восстановления с тиогликолевой кислотой.

1 — до восстановления; 2 — после восстановления.

\* И. Санто, Дисс., Л. (1956).



зации был установлен следующий оптимальный режим. Для диаллилформала предельное соотношение к винилацетату было установлено 1 мол. на 100 мол. и для диаллилбутирала — 0.3 мол. на 100 мол. винилацетата. При увеличении содержания ацеталей за указанные пределы полимеризация крайне замедлялась. Температура в начале сополимеризации устанавливалась  $65^{\circ}$  и поддерживалась в течение 2—6 час. После образования бисеринок температура поднималась до  $90^{\circ}$  в течение 1.5—3 час. и реакционная масса выдерживалась в течение часа.

В качестве стабилизатора применялся поливиниловый спирт (щелочного алкоголиза) в виде 3%-го водного раствора, при модуле ванны 1 : 6; в качестве инициатора — перекись бензоила (0.5% по мономеру). После завершения реакции сополимер (в виде бисеринок) промывался водой и высушивался при температуре  $35-40^{\circ}$  в вакууме (4 мм). Сополимеры, полученные методом бисерной сополимеризации (со всеми диаллилацеталами), не растворялись в метаноле и ацетоне на холоду и при кипячении, но набухали в различной степени, в зависимости от количества добавленного в реакцию диаллилацетала.

Были получены сополимеры винилацетата с диаллилформалем по эмульсионному методу с 0.1, 0.3, 0.5 и 0.7 мол.% диаллилформала и по бисерному методу с 0.06, 0.08, 0.1, 0.3, 0.5 и 0.7 мол.% диаллилформала. Сополимеры с диаллилэтилалем (с 0.1, 0.3, 0.5 и 0.7 мол.%) и диаллилбутиралем (с 0.06, 0.08, 0.1 и 0.15 мол.%) получались только по бисерному методу.

Сополимеры анализировались на содержание ацетатных групп (омыление спиртовым раствором КОН).

Полученные сополимеры были переведены в сополимеры винилового спирта с диаллилацеталами путем щелочного метанолиза (при котором не затрагивается ацетальная связь сополимера). В отличие от обычного метода Прайса, при котором алкоголиз протекает гомогенно, авторами был осуществлен алкоголиз в суспензиях сшитого полимера в метаноле. Оказалось, что и в этих условиях реакция проходит достаточно глубоко и взвешенные частички поливинилацетата превращаются в частички сшитого поливинилового спирта. В полученных продуктах содержалось до ~3% остаточных ацетатных групп. Алкоголиз осуществлялся при модуле ванны 1 : 10 для эмульсионных сополимеров и количестве КОН 0.5% по весу сополимера. Для бисерных сополимеров модуль ванны был увеличен до 1 : 20. Для определения числа диаллилацетальных связей в сополимере сшитый поливиниловый спирт подвергался кислотному гидролизу. При этом полимер переходит в раствор.

Альдегид, отщепившийся при гидролизе ацетальной связи, отгонялся с паром в приемную колбу с раствором Толленса, изменение концентрации которого определялось потенциометрическим титрованием йодистым натрием, по видоизмененному авторами методу Сиггия.\* Полученные результаты показали, что вошедший в реакцию сополимеризации диаллилацеталь в среднем составляет 50% от введенного в реакцию. В сополимерах диаллилформала и винилацетата, полученных эмульсионным методом, содержание сшивающего агента на 10—20% выше, чем в аналогичных сополимерах, полученных бисерным методом. Сополимеры с диаллилэтилалем и диаллилбутиралем содержат в среднем ~30% от введенного в реакцию количества этих мономеров.

\* Siggia, Segal, Anal. Chem., 25, 640 (1953).

Приводятся некоторые данные о соотношении между содержанием диаллилацетата в исходной смеси и в сополимере:

|   | Содержание<br>ацетата<br>в исходной<br>смеси, мол. % | Содержание<br>ацетата<br>в сополимерах,<br>мол. % |
|---|--|---|
| Эмульсионный сополимер с ди-<br>аллилформалем | {<br>0.1<br>0.5<br>0.7                               | {<br>0.07<br>0.268<br>0.425                       |
| Бисерный сополимер с диал-<br>лилформалем     | {<br>0.1<br>0.5<br>0.7                               | {<br>0.058<br>0.204<br>0.273                      |
| Бисерный сополимер с диал-<br>лилэтилалем     | {<br>0.1<br>0.5<br>0.7                               | {<br>0.048<br>0.163<br>0.209                      |
| Бисерный сополимер с диал-<br>лилбутиралем    | {<br>0.15<br>0.5                                     | {<br>0.061<br>0.03                                |

Образовавшиеся при гидролизе линейные полимеры практически можно рассматривать как поливиниловый спирт (вследствие незначительного содержания в цепи аллиловых и ацетатных остатков) и с достаточной степенью приближения сравнивать их характеристическую вязкость. Сопоставление определенного по вязкости молекулярного веса и установленного методом гидролиза (по содержанию диаллилацетата) числа ацетальных мостиков дает возможность вычислить, какое число мостиков в среднем связывает цепи. Молекулярный вес определялся из данных по характеристической вязкости с помощью формулы \*

$$\lg M = 4.85 + 1.32 \lg [\eta].$$

Некоторые данные о сополимерах с диаллилформалем представлены в табл. 182.

Из приведенных в табл. 182 данных видно, что молекулярный вес сополимеров снижается по мере увеличения содержания диаллилформала. При этом полимеры, полученные путем бисерной полимеризации, имеют молекулярный вес несколько ниже, чем эмульсионные полимеры. В сополимерах 2, 3 и 4, полученных эмульсионным путем, число поперечных связей  $\approx 2$ , независимо от количества диаллилформала. В сополимерах же 7, 8, 9, 10, полученных бисерной сополимеризацией, наблюдается увеличение числа сшивок с ростом количества введенного в исходную смесь мономеров диаллилформала. При этом общее количество поперечных связей ниже, чем в полимерах, полученных эмульсионным способом. Во всех исследованных образцах можно наблюдать известное согласие с положением Флори о том, что нерастворимый полимер возникает, если 2 цепи линейного полимера соединены, как минимум, одной поперечной связью. На основании полученных результатов струк-

\* Flory, J. Polymer Sci., 3, 880 (1948).

### Характеристика свойств сополимеров с диаллилформалем

| № сополимера | Содержание диаллил формаль, мол. % | Характеристическая вязкость [η] | Молекулярный вес, $\bar{M}$ | Степень полимеризации, $\bar{P}$ | Число сшивков | Примечания                  |
|--------------|------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|---------------|-----------------------------|
| 2            | 0.202                              | 0.7570                          | 50747                       | 1153                             | 2.33          | Эмульсионная полимеризация. |
| 3            | 0.268                              | 0.5325                          | 32640                       | 725                              | 1.944         |                             |
| 4            | 0.425                              | 0.4800                          | 27812                       | 632                              | 2.685         |                             |
| 7            | 0.058                              | 0.6735                          | 43492                       | 989                              | 0.5692        | Бисерная полимеризация.     |
| 8            | 0.137                              | 0.5460                          | 32796                       | 744                              | 1.022         |                             |
| 9            | 0.204                              | 0.4665                          | 26175                       | 595                              | 1.214         |                             |
| 10           | 0.273                              | 0.4225                          | 23502                       | 534                              | 1.4603        |                             |

[illegible]

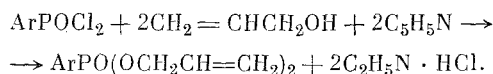
Можно допустить, что некоторые молекулы диаллилформалия включены вдоль цепи обеими аллиловыми группами, а также некоторые из них только одной аллиловой группой, но количество таких молекул, очевидно, должно быть крайне незначительно и при соответствующих расчетах ими можно пренебречь, поскольку уже при 0.05—0.06 мол.% диаллилового компонента получаются нерастворимые пространственные сополимеры, что находится в соответствии с данными цитированной выше работы Алфрея.\* Определение золь- и гель-фракций в сополимерах, выполненное на сополимерах винилацетата с диаллилацетатами (путем исчерпывающего экстрагирования бензолом), показало, что с увеличением количества сшивающего агента уменьшается величина золь-фракции сополимера (рис. 106). Однако если исходить из среднего числа сшивков, которое было вычислено авторами для сополимеров: 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10, то количество золь-фракций должно бы было равняться нулю. В действительности же при максимальном числе сшивков 2.65 (сополимер 4) золь-фракция составляет 13%. Наличие золь-фракции объясняется различными факторами, прежде всего физической гетерогенностью сополимера, а также и рас-

\* Alfrey, Berdick, J. Polymer Sci., 11, 61 (1953).

смотренными выше особенностями механизма полимеризации аллиловых соединений (перенос цепи и др.). При этом, однако, наблюдается соответствие между величиной золь-фракции в сополимерах, полученных эмульсионной и бисерной полимеризацией, при одинаковом содержании в них диаллилформаль. Кроме того, золь-фракция почти постоянна по величине у эмульсионных сополимеров, у которых число сшивок мало меняется.

**Примеры получения пространственных сополимеров со сложными виниловыми эфирами.** Кроме рассмотренных работ Алфрея, Ушакова и Санто, имеется ряд патентных указаний на возможность осуществления процессов сополимеризации винилацетата с диаллиловыми производными (Брит. п. 675783; Амер. п. 2556437, 2529866, 2529867 и др.). Сополимеры, особенно с аллиловыми эфирами фосфорной кислоты, являются прозрачными, теплоустойчивыми, неплавкими продуктами с повышенными физико-механическими показателями.

Сополимеризация винилацетата с диаллилбензилфосфонатом\* приводит к образованию прозрачных, неплавких, пространственных полимеров. Аллиловые эфиры арилфосфониевых кислот получают при действии хлорокиси соответствующей кислоты на аллиловый спирт в присутствии пиридина по уравнению



Не все диаллилфосфонаты способны к гомополимеризации с образованием твердых полимеров. Заметное влияние на полимеризационную способность оказывает структура органического радикала, соединенного с атомом фосфора. Сополимеризация винилацетата и диаллилбензилфосфоната протекает легко, при широком варьировании соотношения компонентов (от соотношения винилацетата и диаллилбензилфосфоната 9 : 1 до 1 : 9). При сополимеризации, осуществляемой при 70° в течение 33 час., требуется введение 0.1% инициатора (перекись бензоила) при соотношении мономеров 9 : 1 и до 3% при соотношении мономеров 2 : 3. В этом случае сополимеризация завершается в течение 16 час. Сополимер, полученный при соотношении мономеров 3 : 2 в присутствии 2% перекиси бензоила, представляет собой твердый, прозрачный, бесцветный продукт, приобретающий желтоватую окраску при облучении ртутно-кварцевой лампой. Удельный вес смеси мономеров 1.007, а полученного сополимера 1.229 (сокращение объема при полимеризации ≈ 22%). При воздействии на сополимер бутилацетата,  $\text{CCl}_4$ , бензола, эфира, 5%-й  $\text{HCl}$ , 5%-го  $\text{NaOH}$ , бензина и воды не наблюдается никаких изменений. Ограниченное набухание наблюдается в ацетоне, этиловом спирте, хлороформе и дихлорэтилене.

Сополимеризация винилацетата с диаллиловым или дивиниловым эфиром (Брит. п. 552313) осуществляется, например, при соотношении

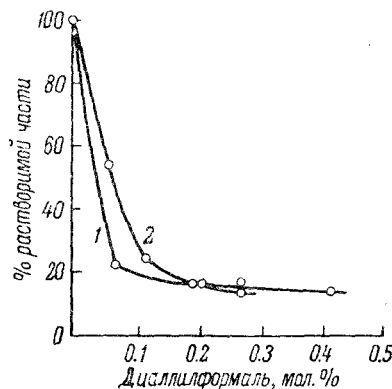


Рис. 106. Уменьшение содержания золь-фракции с увеличением сшивающего агента.

1 — эмульсионный сополимер; 2 — суспензионный сополимер.

\* Van Thoi, Brown, Ind. Eng. Chem., 40, 2276 (1948).

98 г винилацетата на 2 г диаллилового эфира в присутствии 0.1% перекиси бензоила. Свойства сополимера определяются количеством вводимого в реакцию сшивающего агента (а также температурой реакции и количеством инициатора). Соплимер в первой стадии сополимеризации имеет линейную структуру, обладает растворимостью и может быть подвергнут гидролизу и одновременному или последовательному ацеталированию альдегидами. Например, 17 г сополимера, полученного из 98 г винилацетата и 2 г диаллилового эфира, нагреваются в течение 144 час. при температуре  $70^{\circ}$  с 10 г формалина (37.1%-го), 1 г концентрированной HCl и 100 г уксусной кислоты. Ацеталированный сополимер осаждается при добавлении разбавленного водного раствора аммиака, осадок промывается от растворимых в воде примесей и высушивается. Пленки, полученные из такого сополимера, после нагревания становятся твердыми и нерастворимыми (за счет образования сшивок между цепями при дальнейшей полимеризации).

Растворимые в водных растворах слабых щелочей сополимеры могут быть модифицированы поперечно сшивающими агентами для получения растворов высокой вязкости, которые желатинизируют при очень низких концентрациях (Амер. п. 2640039). Например, 157 г винилацетата, 22.5 г малеинового ангидрида, 35 г дивинилового эфира и 0.2 г перекиси бензоила нагреваются в течение 1 часа при температуре  $65^{\circ}$ . Полученный сополимер растворяется в разбавленном аммиаке с образованием прозрачного раствора, который желатинизирует уже при такой незначительной концентрации, как 0.1%. Соплимер предлагается в качестве сгустителя, защитного коллоида и др.

Винилацетат сополимеризуется (Амер. п. 2543335) с диаллиловыми эфирами малеиновой, фумаровой, янтарной и фталевой кислот и аллиловыми эфирами ненасыщенных одноосновных кислот (акриловой, метакриловой, кротоновой). Соплимеризация может быть доведена до значительной степени, прежде чем произойдет желатинизация и полученные сополимеры на первой стадии сополимеризации будут обладать высокой текучестью. При последующем нагревании ( $100-250^{\circ}$ ) происходит отверждение сополимеров.

Аллилкротонат, введенный в сополимеризацию с винилацетатом в количестве только 0.1%, образует отверждающийся при нагревании сополимер (Амер. п. 2265640), пригодный для изготовления листов, трубок, стержней и др.\* Аллилкротонат в небольшом количестве применяется для соответствующего изменения свойств сополимеров винилацетата и хлористого винила. Соплимеризация, например, осуществляется при нагревании смеси мономеров в присутствии перекиси ацетилбензоила по следующей рецептуре: 7350 г хлористого винила, 2450 г винилацетата, 98 г аллилкротоната, 29 г перекиси ацетилбензоила и 4200 г ацетона нагреваются в автоклаве при температуре  $30^{\circ}$  в течение 72 час. Получается светлоокрашенный сополимер (содержащий 87% хлористого винила), отличающийся высокой механической прочностью (сопротивление разрыву и удару) и теплостойкостью, повышенной по сравнению с аналогичным сополимером, полученным без введения в реакцию аллилкротоната.

При указанном количестве аллилкротоната еще не происходит полной сшивки полимера и он содержит значительную золь-фракцию. Подобные же результаты можно получить, применяя вместо аллилкротоната дикро-

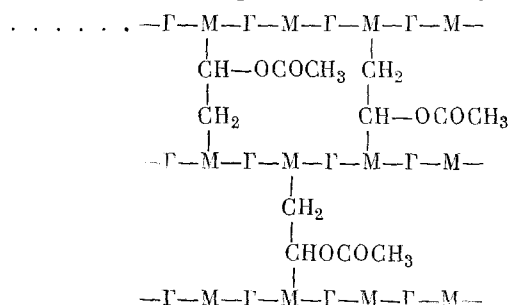
\* Plastics, 12, 82 (1948).

тонат этиленгликоля.\* Винилкротонат способен сополимеризоваться также с другими ненасыщенными соединениями. Соплимер со стиролом получается при нагревании 150 мл стирола (99%-го) и 2 мл винилкротоната в запаянной трубке в атмосфере азота в течение 40 час. при 104°. Получаемый прозрачный и твердый сополимер ограниченно набухает в бензоле (Брит. п. 494575). Можно также провести предварительную полимеризацию 100 мл стирола (при нагревании в течение 24 час. до 105°) до 70%-й степени конверсии, а затем добавить 0.5 мл винилкротоната и продолжать сополимеризацию при 115° в течение 24 час. Получаемый продукт (молекулярный вес 185 900) на этой стадии термопластичен и растворим в бензоле (Брит. п. 533174; Амер. п. 2330527).

Стеклообразные сополимеры получают при сополимеризации винилацетата и винилкротоната в присутствии альдегидов, содержащих перекисные соединения, при температуре ниже температуры кипения винилацетата, в отсутствие растворителя. Например (п. ФРГ 881260), смесь из 91 г винилацетата, 2 г винилкротоната и 5 г ацетальдегида, содержащего 10% эфира надуксусной кислоты, полимеризуется при температуре 50—60° в течение 48—72 час. Образующийся сополимер отличается эластичностью при 70° и обладает высокой прочностью на удар.

Пространственные сополимеры получают также при совместной полимеризации винилацетата с гликольмалеинатами. Раст\*\* изучал сополимеризацию винилацетата с диэтиленгликольмалеинатом в присутствии перекиси бензоила и получил твердые прозрачные полимеры при введении в реакцию от 5 до 32% винилацетата. При добавлении винилацетата свыше 32% образуются мутные полимеры, представляющие собой смесь сополимера с поливинилацетатом. Раст объяснял это тем, что скорость реакции полимеризации винилацетата больше скорости сополимеризации винилацетата с гликольмалеинатом, поэтому при большой концентрации винилацетата наряду с сополимеризацией происходит образование и поливинилацетата, не растворимого ни в сополимере, ни в гликольмалеинате. На самом деле скорость сополимеризации значительно больше скорости полимеризации винилацетата (что было показано Ушаковым и другими для винилформиата), и пока имеются свободные C=C связи в гликольмалеинате, реакция идет в сторону образования сополимера. Простой пересчет показывает, что 32 вес.% винилацетата как раз соответствует молярному соотношению винилацетата и гликольмалеината, и лишь при введении избытка (например, 35%) винилацетата идет образование его полимера, ведущее к помутнению продукта.

Структуру сополимера можно представить в следующем виде:



\* Tre v y, Rev. Gen. Mat. Plast., № 5, 0 (1937).

\*\* R u s t, Ind. Eng. Chem., 32, 64 (1940).

Чем длиннее цепь полиэфира —Г—М—Г—М—, тем легче идет сополимеризация со сшивкой между цепями. К реакциям сополимеризации с малеинами способны и другие сложные виниловые эфиры. Ушаков и Миценгендлер\* изучали сополимеризацию винилформиата с этиленгликольмалеинатом. Применялся гликольмалеинат с кислотным числом от 25 до 20, что отвечает молекулярному весу 2300—2860 соответственно.

Инициатором для всех этих опытов сополимеризации служила перекись бензоила в количестве 0.3%. Сополимеризация проводилась при количестве винилформиата от 5 до 33.6% от общего веса реакционной смеси. Максимальное количество взятого для сополимеризации винилформиата составляло 1 мол. винилформиата на 1 основной моль гликольмалеината (т. е. на каждую двойную связь эфира). В этих условиях реакция протекала только в направлении совместной полимеризации с образованием прозрачных сополимеров.

Опыты сополимеризации проводились следующим образом. К навеске гликольмалеината прибавлялась большая часть отвешенного винилформиата. Затем прибавлялся раствор инициатора в остатке винилформиата и перемешивание продолжалось 10—15 мин. Вязкая на холоду смесь разливалась в пробирки, которые закупоривались пробкой и ставились в баню с постоянной температурой.

Обычно полимеризация длилась 10 час. Уже через 3—4 часа сополимер в пробирке начинал постепенно отделяться от стенок.

Полученные сополимеры представляли собой прозрачные, твердые массы, имеющие форму стержня, легко вынимающиеся из пробирки даже при соотношении 1 мол. винилформиата на 10 основных молей гликольмалеината. С целью характеристики термореактивности гликолевого компонента был поставлен опыт по полимеризации и самого гликольмалеината в одних и тех же условиях, что и для сополимеризации. При одинаковых условиях полимеризация гликольмалеината идет гораздо труднее, чем сополимеризация. Продукт полимеризации гликольмалеината представляет собой полутвердую массу, режущуюся ножом, и сильно отличается от твердых, прозрачных, стекловидных сополимеров, отделяющихся свободно от стенок пробирок. Экстрагирование сополимеров показало, что ацетон извлекает лишь незначительное количество непрореагировавшего исходного полиэфира. Поливинилформиат не был обнаружен в экстракте и соответствующий мономер полностью вошел в реакцию сополимеризации.

Из табл. 183 видно, что при наличии теоретического количества винилформиата сополимеризация достигает 96—97%.

При уменьшении количества винилформиата степень сополимеризации уменьшается и увеличивается содержание в продукте реакции исходного полиэфира. Так, при уменьшении винилформиата до  $\frac{1}{5}$  и  $\frac{1}{10}$  мол. на одну двойную связь степень сополимеризации снижается до 91 и 80% соответственно. По-видимому, при данной длине цепочки полиэфира 1 мол. винилформиата на 10 мол. полиэфира недостаточно для образования трехмерной молекулы.

Анализ на содержание винилформиата проводился следующим образом. Навеска сополимера омылялась щелочью до полного его растворения. Из подкисленного раствора выделявшаяся муравьиная кислота отгонялась с водяным паром. Количество муравьиной кислоты определялось по методу Цеглина и Ауэрбаха.\*\*

\* С. Ушаков, С. Миценгендлер, ЖПХ, 20, 1261 (1947).

\*\* Auerbach, Zieglin, Z. Phys. Chem., 103, 161 (1923).

Таблица 183

## Сополимеризация винилформиата и гликольмалеината

| 1 мол. винилформиата на число основных молей малеината | Температура полимеризации, °C | Время полимеризации, час. | Кислотное число исходного полиэфира | Количество золь-фракции, % | % сополимеризации |
|--|-------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|----------------------------|-------------------|
| 1  | 58                            | 10                        | 20                                  | 3.6                        | 96.4              |
| 1  | 58                            | 18                        | 20                                  | 2.9                        | 97.1              |
| 2  | 58                            | 10                        | 26                                  | 3.2                        | 96.8              |
| 2.6  | 58                            | 10                        | 20                                  | 7.5                        | 92.5              |
| 2.6  | 58                            | 18                        | 20                                  | 2.2                        | 97.8              |
| 5.3  | 58                            | 10                        | 20                                  | 9.0                        | 91.0              |
| 10.0   | 58                            | 10                        | 20                                  | 20.0                       | 80.0              |
| Полимер малеината                                      | 58                            | 10                        | 20                                  | 26.8                       | 73.2*             |

Полученные данные показывают, что количество муравьиной кислоты, выделенное после омыления сополимера щелочью, соответствует количеству введенного в реакцию винилформиата.

Таким образом, реакция идет только в направлении совместной полимеризации компонентов. Даже при максимальном количестве молей винилформиата весь винилформиат связывается с малеинатом.

Сополимеризация этиленгликольмалеината с винилформиатом протекает аналогично сополимеризации с винилацетатом. Так, твердые прозрачные сополимеры были получены уже при добавлении 5 и 9% винилформиата, что соответствует 1 мол. винилформиата на 10 и 5 мол. эфира соответственно. При добавлении 33.6% винилформиата, что отвечает молярному соотношению компонентов, винилформиат также расходуется только на соединение с малеинатом. Полученные данные подтверждают, что до тех пор пока имеются свободные  $C=C$  связи в гликольмалеинате, происходит только сополимеризация компонентов. Что касается полимеризации самого гликольмалеината в трехмерный полимер, то, как было показано (а также по данным Раста), непосредственное присоединение линейных полиэфиров по  $C=C$  связи идет гораздо труднее, чем соединение их через какой-либо мостик (сшивка), каким являются виниловые соединения.

Полученные сополимеры не растворимы в обычных органических растворителях и не плавки. Они легко омыляются.

Поставленные опыты по омылению сополимера показали, что обработка его разведенной едкой щелочью и бикарбонатом (5%-й раствор) приводит к омылению эфирных связей основной цепи. Поэтому были сделаны попытки гидролиза сополимера водой. Навеска тонко измельченного сополимера нагревалась с водой на водяной бане при сильном размешивании. Каждые 12—15 час. кислая вода сливалась и заменялась свежей. Это делалось для избежания накопления отщепившейся муравьиной кислоты, присутствие которой могло ускорить омыление и основных эфирных групп гликольмалеината. Определение кислотности каждой порции отработанной воды показало, что омыление формиатных групп в гетерогенной среде протекает очень медленно. Так, после 50 час. омыления отщепилось лишь 72% муравьиной кислоты от общего количества ее во взятой навеске

\* Процент полимеризации.



сополимера. Дальнейшее омыление сополимера, содержащего 72% свободных гидроксильных групп, приводило к увеличению кислотности отработанной воды, уже главным образом за счет кислых продуктов расщепления малеината. Анализ отработанной воды после 70 час. гидролиза на содержание в ней муравьиной кислоты показал, что после 50-часовой обработки водой гидролиз формиатных групп идет незначительно. Из рис. 107 видно, что за 70 час. выход муравьиной кислоты увеличился лишь с 72 до 81.5%. Дальнейшее же омыление до 90 час. практически не увеличивает выхода муравьиной кислоты. Наоборот, выход кислых продуктов расщепления сополимера (в пересчете на малеиновую кислоту) увеличивается с течением процесса гидролиза. Если через 50 час. выход малеиновой кислоты составлял 11%, то через 70 и 90 час. выход малеиновой кислоты увеличивался соответственно до 20—36%.

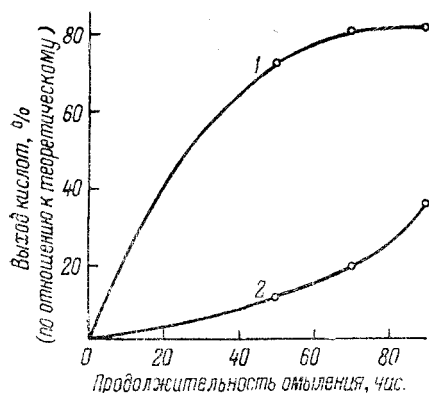
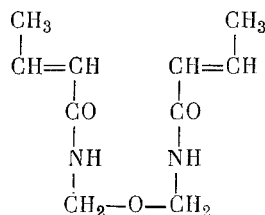


Рис. 107. Скорость омыления формиатных и эфирных групп сополимера.

1 — муравьиная кислота; 2 — малеиновая кислота.

и диэфира метилолкротонамида (Авт. свид. СССР 114672).

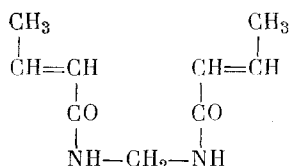
Эфир метилолкротонамида был получен при нагревании раствора метилолкротонамида в среде толуола с отгонкой реакционной воды с парами растворителя. Метилолкротонамид (также впервые полученный авторами) синтезировался путем взаимодействия амида кротоновой кислоты с параформом в растворе четыреххлористого углерода, с этилатом натрия в качестве катализатора:



Эфир метилолкротонамида представляет собой игольчатые кристаллы с температурой плавления 136°, растворимые при комнатной температуре в уксусной кислоте и при нагревании в воде, диоксане, бензоле и ксилоле.

\* С. Ушаков, Е. Лаврентьева, К. Подгорская, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 91 (1959); С. Ушаков, Е. Лаврентьева, К. Подгорская, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 888 (1959).

Метилен-бис-кротонамид синтезировался:



а) путем взаимодействия двух молекул метилолкротонамида с отщеплением молекулы воды и формальдегида при нагревании в ксилоле в отсутствие катализатора;

б) взаимодействием молекулы амида кротоновой кислоты с молекулой метилоламида с отщеплением молекулы воды, при нагревании в ксилоле, в отсутствие катализатора;

в) при нагревании эфира метилолкротонамида в диоксане, с отделением молекулы формальдегида.

В первых двух случаях реакция велась при отгонке паров воды с растворителем в ловушку Дина и Старка, в третьем — под обратным холодильником.

Метилен-бис-кротонамид представляет собой игольчатые кристаллы, растворимые на холоду в спирте, ацетоне и уксусной кислоте, при нагревании — в воде, бензоле, толуоле, ксилоле, диоксане, хлороформе. Температура плавления  $150^\circ$ ,  $d_{20}^{20}=1.0860$ ,  $n_D^{20}=1.5662$ .

Оба указанных производных кротоновой кислоты (так же как и кротоновая кислота) неспособны к гомополимеризации при нагревании в присутствии инциаторов радикальной полимеризации. Однако они сополимеризуются с винилацетатом, с образованием нерастворимых пространственных сополимеров. Для получения твердого, прозрачного и нерастворимого сополимера достаточно ввести в реакцию с винилацетатом от 0.2 до 1.0% мол.% диэфира. Например, в стеклянную ампулу помещалось 99.5 мол. винилацетата, 0.5 мол. эфира метилолкротонамида и 0.1 вес.% перекиси бензоила. Ампулы предварительно промывались и запаивались под азотом. Нагревание ампул производилось при температуре  $70^\circ$ . Через 3 часа нагревания эфир метилолкротонамида растворялся в винилацетате. Через 10 час. нагревания реакция заканчивалась. Продукт сополимеризации неплавок и не растворим в органических растворителях. Он полностью лишен присущего поливинилацетату свойства «хладотекучести». Аналогичным образом проводится сополимеризация с метилен-бис-кротонамидом, который применяется в количестве 0.1—0.5 мол.%. Получаемый сополимер прозрачен как стекло, неплавок и нерастворим.

Другие сложные виниловые эфиры также в большей или меньшей степени способны к сополимеризации с ненасыщенными тетра- и полиреактивными соединениями.

**Получение сшитых полимеров при полимеризации винилбензоата.\*** При достаточной глубине полимеризации винилбензоата наблюдается явление образования полимеров пространственной структуры. При сополимеризации в эмульсии винилбензоата, винилацетата и винилбутирата, при широком изменении соотношения этих мономеров, также образуются поперечные сшитые сополимеры. Эмульсионные сополимеры винилацетата с *n*-метокси, *n*- и *o*-хлоро, *m*- и *n*-метил- и *n*-фенилбензоатами также являются поперечно сшитыми. Это обстоятельство объяс-

\* Ham, Ringwald, J. Polymer Sci., 8, 91 (1952).

няется тем, что винилбензоат и его производные обладают активной двойной связью в ароматическом кольце, которая может участвовать в сополимеризации обычным образом или образовывать растущий радикал. Реакция переноса цепи происходит между растущей цепью и мономером или молекулой полимера. Ядерная реактивность винилбензоата оказывает прямое влияние на величины констант сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  и объясняет, например, различие активности винилбензоата и винилацетата при сополимеризации их с акрилонитрилом.\* Наличие реакций разветвления и сшивки при полимеризации винилбензоата изучалось путем измерения уменьшения степени полимеризации у различных образцов поливинилбензоата после их щелочного алкоголиза и перевинилирования.\*\*

Винилбензоат полимеризовался в блоке и в бензольном растворе (40%) при 75° в присутствии 1% перекиси бензоила. Блочная полимеризация осуществлялась в запаянных трубках в термостате. После растворения полимера в кипящем ацетоне или толуоле он осаждался выливанием раствора при 0° в большой избыток метанола, отфильтровывался и сушился в течение 2 суток при 40° под вакуумом. Полученные при полимеризации результаты приведены в табл. 184.

Таблица 184

## Полимеризация винилбензоата

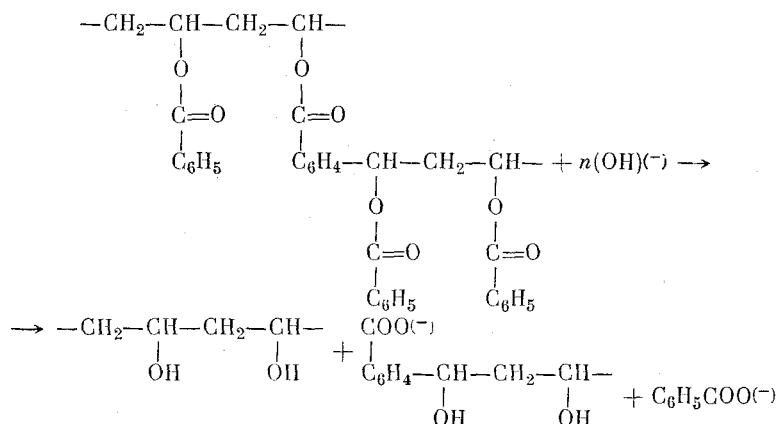
| Полимеризация | Продолжительность реакции, час. | Выход продукта, % | $[\eta]$ в толуоле | Молярный вес (осмометрический) в ацетоне |
|---------------|---------------------------------|-------------------|--------------------|--|
| В растворе    | 8                               | 45                | 0.08               | —  |
|               | 16                              | 66.4              | 0.14               | —  |
|               | 24                              | 75                | 0.15               | —  |
|               | 96                              | 73.26             | 0.165              | —  |
|               | 144                             | 67.5              | 0.17               | —  |
| В блоке       | 1.5                             | 15                | —                  | 42 400                                   |
|               | 24                              | 95                | 0.13               | 53 000 (1)                               |
|               | 144                             | 98                | 0.61               | 84 000 (2)                               |

Низкие значения вязкости полимеров, полученные после полимеризации в течение 24 час., указывают на развитие реакции переноса цепи. После нагревания полимера в течение нескольких дней в блоке вязкость существенным образом повышается, что объясняется развитием вторичных реакций разветвления и (частичной) сшивки.

Блочные полимеры с молекулярным весом 53 000(1) и 84 000(2) были подвергнуты щелочному омылению (табл. 185). При щелочном омылении сложноэфирные связи в полимере должны разорваться и степень полимеризации образующегося поливинилового спирта должна быть ниже степени полимеризации исходного полимера. Реакция омыления может быть изображена следующим образом:

\* Chapin, Ham, Mills, J. Polymer Sci., 4, 597 (1949).

\*\* Smets, Hertoghe, Makromol. Chem., 17, 189 (1956).



Процесс омыления осуществлялся при постепенном добавлении 2%-го раствора поливинилбензоата при энергичном размешивании к раствору NaOH в метаноле, и смесь кипятилась 24 часа. После отфильтровывания поливинилового спирта избыток NaOH в промывном метаноле определялся титрованием. Полученные поливиниловые спирты (5 г) ацетилировались при нагревании ацетилирующей смесью (150 мл уксусного ангидрида, 50 мл уксусной кислоты и 10 мл пиридина). Полимер в течение 3 час. постепенно переходил в раствор. После отгонки летучих частей под вакуумом оставшийся раствор разбавлялся толуолом и выливался в большой избыток петролейного эфира. Эта операция повторялась дважды. Переосажденный полимер сушился в вакууме при 0° до постоянного веса. Молекулярный вес образцов определялся осмометрически при 25° для поливинилацетата и поливинилбензоата в ацетоне и для поливинилового спирта в воде.

Таблица 185

## Омыление поливинилбензоата и ацетилирование поливинилового спирта

| Образец | Степень гидролиза | Средний молекулярный вес мономера | Молекулярный вес осмометрический |                            |                           | Степень полимеризации |                     |                 |
|---------|-------------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------|-----------------|
|         |                   |                                   | поливинилбензоат в ацетоне       | поливиниловый спирт в воде | поливинилацетат в ацетоне | поливинилбензоат      | поливиниловый спирт | поливинилацетат |
| (1)     | 95                | 49.2                              | 53000                            | 15000                      | 24000                     | 358                   | 305                 | 280             |
| (2)     | 89.9              | 24.9                              | 84000                            | 15000                      | 24700                     | 568                   | 274                 | 287             |

Хотя молекулярный вес образцов (1) и (2) поливинилбензоата значительно отличался друг от друга, полученные из них поливиниловый спирт и поливинилацетат показали почти одну и ту же величину степени полимеризации. Эти данные были подтверждены реакциями перевинилирования, которые проводились на тех же самых образцах поливинилбензоата. Полученные результаты (табл. 186) находятся в полном согласии с данными, полученными при щелочном омылении поливинилбензоата.

Таблица 186

## Перевинилирование поливинилбензоата

| Образец | Степень конверсии | Средний молекулярный вес мономера | Молекулярный вес осмометрический |                 | Степень полимеризации |                 |
|---------|-------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|
|         |                   |                                   | поливинилбензоат                 | поливинилацетат | поливинилбензоат      | поливинилацетат |
| (1)     | 19.3              | 136                               | 53000                            | 45800           | 358                   | 336             |
| (2)     | 14.5              | 139                               | 84000                            | 50000           | 568                   | 360             |

На основании приведенных данных можно заключить, что поливинилбензоат имеет разветвленную и частично сшитую структуру, включающую сложноэфирные связи, которые разрываются во время гидролиза и перевинилирования.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

|   | Стр.       |
|---|------------|
| Предисловие . . . . .   | 6          |
| <b>Глава I. Синтез сложных виниловых эфиров . . . . .</b>                           | <b>7</b>   |
| Винилацетат . . . . .   | —          |
| Синтез винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты . . . . .                       | —          |
| Производство винилацетата без применения ацетилена . . . . .                        | 43         |
| Свойства винилацетата . . . . .   | 44         |
| Синтез сложных виниловых эфиров других кислот (кроме уксусной) . . . . .            | 56         |
| <b>Глава II. Полимеризация сложных виниловых эфиров . . . . .</b>                   | <b>94</b>  |
| Общие соображения . . . . .   | —          |
| Фотополимеризация винилацетата . . . . .  | 95         |
| Полимеризация винилацетата под влиянием ионизирующей радиации . . . . .             | 100        |
| Термическая полимеризация винилацетата . . . . .                                    | 102        |
| Иницирированная полимеризация винилацетата . . . . .                                | 103        |
| Разветвление цепей поливинилацетата . . . . .                                       | 130        |
| Применение радиоактивных изотопов при изучении полимеризации винилацетата . . . . . | 133        |
| ✓ Различные методы осуществления полимеризации винилацетата . . . . .               | 136        |
| Термическая полимеризация . . . . .   | 137        |
| Иницирированная полимеризация . . . . .   | —          |
| Техническая полимеризация винилацетата . . . . .                                    | 174        |
| Строение и основные свойства поливинилацетата . . . . .                             | 186        |
| Плотность упаковки поливинилацетата . . . . .                                       | 187        |
| Деструкция поливинилацетата . . . . .   | 188        |
| Хлорирование поливинилацетата . . . . .   | 191        |
| Дейтерирование поливинилацетата . . . . .   | 193        |
| Анализ поливинилацетата . . . . .   | —          |
| Полимеризация прочих сложных виниловых эфиров . . . . .                             | 194        |
| <b>Глава III. Поливиниловый спирт . . . . .</b>                                     | <b>212</b> |
| Общие сведения . . . . .  | —          |
| Щелочное омыление . . . . .   | 213        |
| Кислотное омыление . . . . .  | 219        |
| Применение расщепляющих катализаторов . . . . .                                     | 222        |
| Кинетика омыления поливинилацетата . . . . .  | 223        |
| Омыление других поливиниловых эфиров . . . . .                                      | 226        |
| Технические методы получения поливинилового спирта . . . . .                        | 229        |
| Старение поливинилового спирта и его производных и их стабилизация . . . . .        | 231        |
| Химическая структура поливинилового спирта . . . . .                                | 241        |
| Физическая структура поливинилового спирта . . . . .                                | 263        |
| Анализ поливинилового спирта . . . . .  | 271        |
| Химические свойства поливинилового спирта . . . . .                                 | 272        |
| Придание нерастворимости поливинилового спирту . . . . .                            | 319        |
| <b>Глава IV. Ацетали поливинилового спирта . . . . .</b>                            | <b>329</b> |
| Характеристика реакций ацеталирования . . . . .                                     | —          |
| Общие методы синтеза поливинилацеталей . . . . .                                    | 331        |
| Кинетика образования ацеталей поливинилового спирта . . . . .                       | 332        |
| Различные методы синтеза поливинилацеталей . . . . .                                | 334        |
| Типичные примеры получения ацеталей поливинилового спирта . . . . .                 | —          |

|  | Стр.       |
|--|------------|
| Получение поливинилацеталей из поливинилацетата . . . . .  | 334        |
| Получение поливинилацеталей из поливинилового спирта . . . . .   | 354        |
| Получение поливинилацеталей путем последовательного гидролиза поли-<br>винилацетата и ацеталирования поливинилового спирта в одной ванне . . . | 374        |
| Синтез поливинилацеталей на основе мономерных виниловых эфиров . . .   | 376        |
| Получение поливинилацеталей из смеси поливиниловых эфиров и поливи-<br>нилового спирта и из сополимеров . . . . .                              | 377        |
| Конденсация мономерных ацеталей с поливиниловым эфиром . . . . .   | 378        |
| Ацетали поливинилового спирта и других альдегидов . . . . .  | 390        |
| Конденсация поливинилового спирта с кетонами . . . . .   | 401        |
| Смешанные ацетали поливинилового спирта . . . . .  | 403        |
| Термическая деструкция ацеталей . . . . .  | 407        |
| Технические методы получения поливинилацеталей . . . . .   | 414        |
| Анализ технических поливинилацеталей . . . . .   | 421        |
| Синтез поливинилацеталей на основе поливинилформата . . . . .  | 423        |
| Реакция взаимодействия простых виниловых эфиров с поливиниловым спиртом  | 426        |
| <b>Глава V. Сополимеры винилового спирта и его производных . . . . .</b>   | <b>428</b> |
| Теория радикальной сополимеризации в применении к сложным виниловым<br>эфирам . . . . .  | —          |
| Q—e — теория Алфрей—Прайса . . . . .   | 439        |
| Сополимеризация сложных виниловых эфиров . . . . .   | 441        |
| Примеры сополимеризации винилацетата и других сложных виниловых<br>эфиров с различными ненасыщенными мономерами . . . . .                      | 444        |
| Многокомпонентные сополимеры сложных виниловых эфиров . . . . .  | 504        |
| Сополимеры с виниловым спиртом . . . . .   | 506        |
| Привитые (графт-) и блок-сополимеры . . . . .  | 510        |
| Пространственные («спитые») сополимеры, получаемые на основе сложных ви-<br>ниловых эфиров . . . . .   | 528        |

196757

Сергей Николаевич Ушаков

ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

Том I

Утверждено к печати  
Институтом высокомолекулярных соединений  
Академии наук СССР

Редактор издательства А. А. Числов  
Художник Д. С. Данилов  
Технический редактор Н. А. Кругликова  
Корректоры Р. Г. Гершинская, Н. И. Журавлева, А. И. Кац и И. А. Кириллова

Сдано в набор 19 VII 1960 г. Подписано к печати 28 X 1960 г. РИСО АН СССР № 17-24В. Фор-  
мат бумаги 70 × 108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бум. л. 17<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Печ. л. 34<sup>1</sup>/<sub>16</sub> = 47 26 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 47.56.

Изд. № 1029 Тип. зан. № 770. М-45633. Тираж 5000.

Цена 35 р. 30 к., с 1 января 1961 г. 3 р. 53 к.

Ленинградское отделение Издательства Академии наук СССР

Ленинград, В-164, Менделеевская лин., д. 1

1-я тип. Издательства Академии наук СССР

Ленинград, В-34, 9 линия, д. 12

# ИСПРАВЛЕНИЯ

| <i>Страница</i> | <i>Строка</i>                      | <i>Напечатано</i>   | <i>Должно быть</i>  |
|-----------------|------------------------------------|---------------------|---------------------|
| 73              | Табл. 21,<br>1 строка в<br>головке | полимера            | мономера            |
| 91              | 11—21 сверху                       | Читать после строки | 13 снизу на стр. 88 |
| 100             | 1 сверху                           | Поливинилацетат     | Винилацетат         |
| 147             | Табл. 51,<br>в заголовке           | винилацетата        | поливинилацетата    |
| 155             | Табл. 67,<br>в заголовке           | разбавителях        | растворителях       |
| 155             | Табл. 67,<br>в графе 2             | разбавитель         | растворитель        |
| 198             | 13 сверху                          | винилацетата        | винилформиата       |

С. Н. Ушаков